

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2005-142157**(43)Date of publication of application : **02.06.2005**

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 4/62

(21)Application number : **2004-318586**(71)Applicant : **SAMSUNG SDI CO LTD**(22)Date of filing : **01.11.2004**(72)Inventor : **KIM JIN HEE**
KIM JIN-SUNG

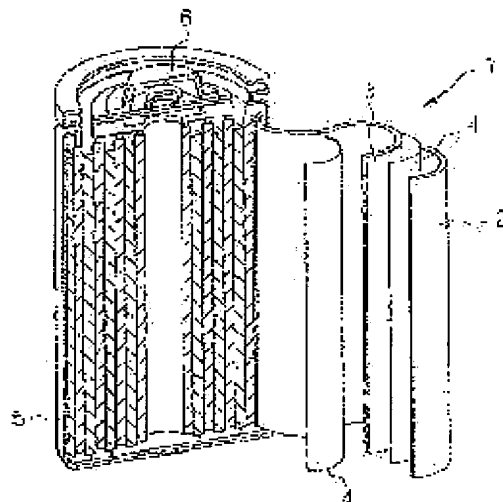
(30)Priority

Priority number : **2003 200376913**
2004 200465773Priority date : **31.10.2003**
20.08.2004Priority country : **KR**
KR**(54) ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND SECONDARY BATTERY CONTAINING SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte for a secondary lithium battery excellent in safety to prevent the rapid generation of heat when charging or the like, and excellent in cycle property and high temperature storage stability.

SOLUTION: The electrolyte for lithium secondary battery contains the first additive having an oxidation reaction potential between 4.1 to 4.6V, a secondary additive having an oxidation potential between 4.4 to 5.0V, a non aqueous organic solvent, and a lithium salt.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-142157

(P2005-142157A)

(43) 公開日 平成17年6月2日(2005. 6. 2)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

A

5 H O 2 9

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

C

5 H O 5 0

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/02

D

H O 1 M 4/62

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/62

Z

審査請求 有 請求項の数 67 O L (全 57 頁)

(21) 出願番号 特願2004-318586 (P2004-318586)

(22) 出願日 平成16年11月1日(2004. 11. 1)

(31) 優先権主張番号 2003-076913

(32) 優先日 平成15年10月31日(2003. 10. 31)

(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(31) 優先権主張番号 2004-065773

(32) 優先日 平成16年8月20日(2004. 8. 20)

(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5
7 5 番地

(74) 代理人 100095957

弁理士 亀谷 美明

(74) 代理人 100096389

弁理士 金本 哲男

(72) 発明者 金 眞喜

大韓民国京畿道水原市靈通区シン洞 5 7 5

(72) 発明者 金 鎮誠

大韓民国京畿道水原市靈通区シン洞 5 7 5

最終頁に続く

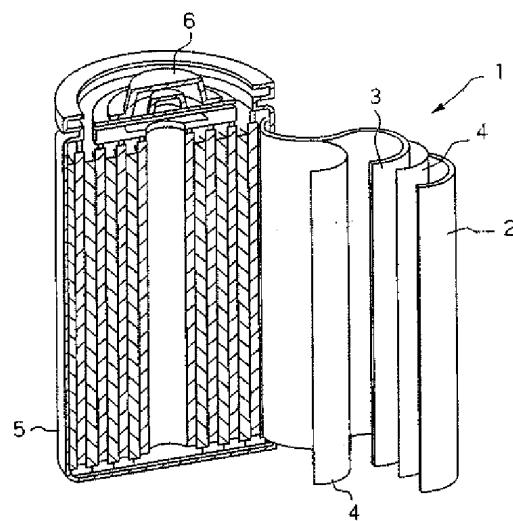
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電解液及びこれを含むリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】充電時に急激な熱発生を防止するなどの安全性に優れ、且つサイクル特性と高温貯蔵安全性にも優れたリチウム二次電池用電解液を提供する。

【解決手段】リチウム二次電池用電解液は、酸化反応電位4.1～4.6 Vの第1添加剤と、酸化反応電位4.4～5.0 Vの第2添加剤と、非水性有機溶媒と、リチウム塩とを含む。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1添加剤と、
前記第1添加剤より高い酸化反応電位をもつ第2添加剤と、
非水性有機溶媒と、
リチウム塩と、を含むリチウム二次電池用電解液。

【請求項2】

前記第1添加剤の酸化反応電位が、4.1V～4.6Vであり、前記第2添加剤の酸化反応電位が4.4V～5.0Vであることを特徴とする、請求項1記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項3】

前記第1添加剤の酸化反応電位が、4.2V～4.4Vであることを特徴とする、請求項1または2のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項4】

前記第2添加剤の酸化反応電位が、4.6V～5.0Vであることを特徴とする、請求項1、2または3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項5】

前記第2添加剤の酸化反応電位が4.7V～4.9Vであることを特徴とする、請求項4に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項6】

前記第2添加剤と前記第1添加剤の酸化反応電位差が、0.1V～0.7Vであることを特徴とする、請求項1、2、3、4または5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項7】

前記第2添加剤と前記第1添加剤の酸化反応電位差が、0.3V～0.7Vであることを特徴とする、請求項6に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項8】

前記電解液の酸化反応電位が、4.4V～4.9Vであることを特徴とする、請求項1、2、3、4、5、6または7のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電解液。

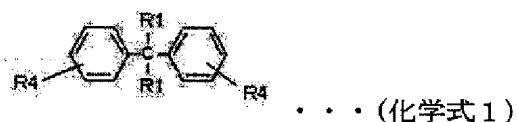
【請求項9】

前記電解液の酸化反応電位が、4.5V～4.7Vであることを特徴とする、請求項8に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項10】

前記第1添加剤が、下記化学式1又は2で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上を含むことを特徴とする、請求項1、2、3、4、5、6、7、8または9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電解液。

【化1】



【化2】



(式中、R1は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆アルキレン基であり、R4はC₁～C₆アルキル基、-OOCR6(ここで、R6は水素、C₁～C₆のアルキ

ル基又は $C_2 \sim C_6$ のアルキレン基である。)又は $-OR_7$ (ここで、 R_7 は水素、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基又は $C_2 \sim C_6$ のアルキレン基である。)であり、 R_5 は $C_1 \sim C_6$ のアルキル基又は $C_2 \sim C_6$ のアルキレン基を示す。)

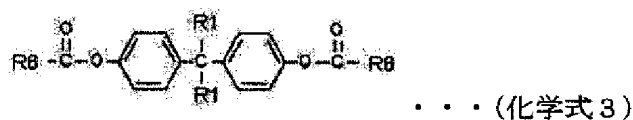
【請求項11】

前記第1添加剤が、下記化学式2～4で表わされる化合物のうち一つまたは二つ以上を含むことを特徴とする、請求項10記載のリチウム二次電池用電解液。

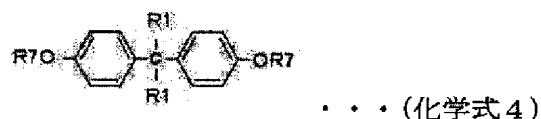
【化3】



【化4】



【化5】



(式中、 R_5 は $C_1 \sim C_6$ のアルキル基又は $C_2 \sim C_6$ のアルキレン基であり、 R_6 は水素、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基又は $C_2 \sim C_6$ のアルキレン基であり、 R_7 は水素、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基又は $C_2 \sim C_6$ のアルキレン基である。)

【請求項12】

前記第1添加剤が、下記化学式2で表わされる化合物であることを特徴とする、請求項10記載のリチウム二次電池用電解液。

【化6】

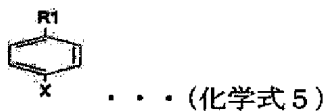


(式中、 R_5 は $C_1 \sim C_6$ のアルキル基又は $C_2 \sim C_6$ のアルキレン基である。)

【請求項13】

前記第2添加剤が、下記化学式5～9で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上を含むことを特徴とする、請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11または12のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電解液。

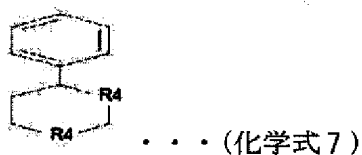
【化7】



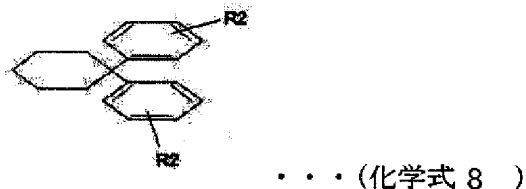
【化8】



【化9】



【化10】



【化11】

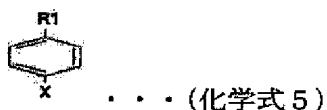


(式中、XはC1、Br又はFであり、R1はC₁～C₆のアルキル基又はアルキレン基であり、R1はC₁～C₆のアルキル基又はアルキレン基であり、R2はC₁～C₆のアルキル基、アルコキシ基又はアルキレン基であり、AはSO₂、CH₂、C=O又はCF₂である。)

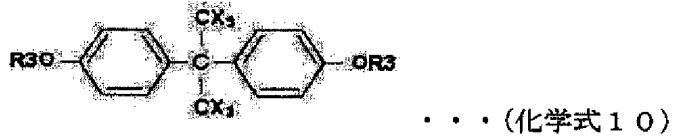
【請求項14】

前記第2添加剤が、下記化学式5、10～13で表わされる化合物のうち一つまたは二つ以上を含むことを特徴とする、請求項13記載のリチウム二次電池用電解液。

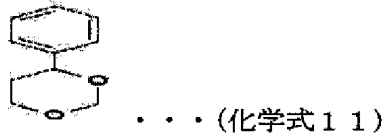
【化12】



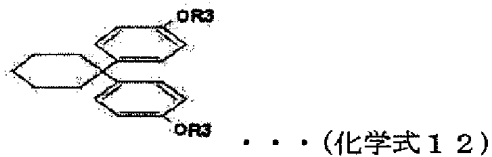
【化13】



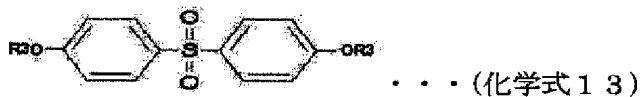
【化14】



【化15】



【化16】

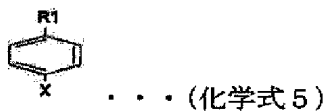


(式中、XはC₁、Br又はFであり、R₁及びR₃は同一又は互いに独立にC₁～C₆のアルキル基又はC₁～C₆のアルキレン基である。)

【請求項15】

前記第2添加剤が、下記化学式5で表わされる化合物であることを特徴とする、請求項13記載のリチウム二次電池用電解液。

【化17】



(式中、XはC₁、BrまたはFであり、R₁は水素、C₁～C₆のアルキル基又はアルキレン基である。)

【請求項16】

前記第1添加剤及び前記第2添加剤の混合重量が、前記非水性有機溶媒とリチウム塩の全体重量に対し0.01～20重量%であることを特徴とする、請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14または15のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項17】

前記第1添加剤及び前記第2添加剤の混合重量が、前記非水性有機溶媒とリチウム塩の全体重量に対し0.1～10重量%であることを特徴とする、請求項16記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項18】

前記第1添加剤及び前記第2添加剤の混合重量が、前記非水性有機溶媒とリチウム塩の全体重量に対し5～10重量％であることを特徴とする、請求項17記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項19】

前記第2添加剤及び前記第1添加剤の混合割合が、第1添加剤の重量1に対して第2添加剤の重量が1.5～200であることを特徴とする、請求項1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17または18のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項20】

前記電解液が、前記電解液の全体重量に対し第1添加剤を0.1～5重量％含み、前記第2添加剤を1～20重量％含むものであることを特徴とする、請求項1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18または19のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項21】

前記非水性有機溶媒が、カーボネート、エステル、エーテル及びケトンからなる群より選択される少なくとも一つの溶媒を含むことを特徴とする、請求項1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19または20のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項22】

前記カーボネートが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも一つの溶媒を含むことを特徴とする、請求項21に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項23】

前記カーボネートが、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒であることを特徴とする、請求項21に記載のリチウム二次電池用電解液。

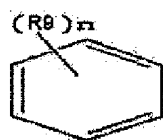
【請求項24】

前記非水性有機溶媒が、カーボネート系溶媒と芳香族炭化水素系有機溶媒との混合溶媒であることを特徴とする、請求項1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22または23のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項25】

前記芳香族炭化水素系有機溶媒が、下記化学式14の芳香族化合物であることを特徴とする、請求項24記載のリチウム二次電池用電解液。

【化18】



・・・(化学式14)

(式中、R9はハロゲン又は炭素数1～10のアルキル基であり、nは0～6の整数である。)

【請求項26】

前記芳香族炭化水素系有機溶媒が、ベンゼン、フルオロベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、フルオロトルエン、トリフルオロトルエン、キシレン及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つの溶媒を含むことを特徴とする、請求項24記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項27】

前記カーボネート系溶媒が芳香族炭化水素系有機溶媒の体積1に対して1～30の体積比で混合されることを特徴とする、請求項24記載のリチウム二次電池用電解液。

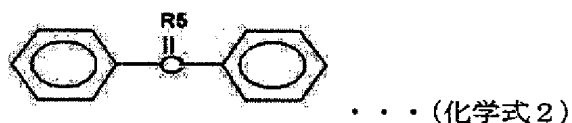
【請求項28】

前記リチウム塩が、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_4 、 LiAlOCl_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ここで、 x 及び y は自然数である。）、 LiCl 及び LiI のうち一つ又は2つ以上を含むことを特徴とする、請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26または27のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項29】

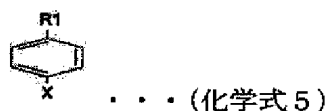
下記化学式2の化合物を含む第1添加剤と、
 下記化学式5の化合物を含む第2添加剤と、
 非水性有機溶媒と、
 リチウム塩と、を含むリチウム二次電池用電解液。

【化19】



(式中、 R_5 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基又は $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ のアルキレン基である。)

【化20】



(式中、 X は Cl 、 Br 又は F であり、 R_1 は水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基又はアルキレン基である。)

【請求項30】

前記電解液に含まれる前記第1添加剤の含量は、0.1～5重量％であり、前記第2添加剤の含量が1～20重量％であることを特徴とする、請求項29記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項31】

酸化反応電位4.1～4.5Vの第1添加剤と、
 第1添加剤より高い酸化反応電位である4.5～5.0V第2添加剤と、
 非水性有機溶媒と、
 リチウム塩と、を含み、
 4.4V～4.9Vの酸化反応電位を示すことを特徴とする、リチウム二次電池用電解液。

【請求項32】

前記電解液の酸化反応電位が4.5V～4.7Vであることを特徴とする、請求項31記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項33】

酸化反応電位4.1～4.5Vの第1添加剤と、第1添加剤より高い酸化反応電位である4.5～5.0Vの第2添加剤と、非水性有機溶媒及びリチウム塩とを含む電解液と；

リチウムイオンを可逆的にインタカレーション及びデインタカレーションすることが可能な正極活物質を含む正極と；

リチウムイオンを可逆的にインタカレーション及びデインタカレーションすることが可能な負極活物質を含む負極と；を含むリチウム二次電池。

【請求項34】

前記第1添加剤の酸化反応電位が4.1V以上、4.6V未満であることを特徴とする、請求項33記載のリチウム二次電池。

【請求項35】

前記第1添加剤の酸化反応電位が4.2V～4.4Vであることを特徴とする、請求項34記載のリチウム二次電池。

【請求項36】

前記第2添加剤の酸化反応電位が4.6V～5.0Vであることを特徴とする、請求項33、34または35のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項37】

前記第2添加剤の酸化反応電位が4.7V～4.9Vであることを特徴とする、請求項36記載のリチウム二次電池。

【請求項38】

前記第2添加剤と前記第1添加剤の酸化反応電位差が0.1V～0.7Vであることを特徴とする、請求項33、34、35、36または37のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

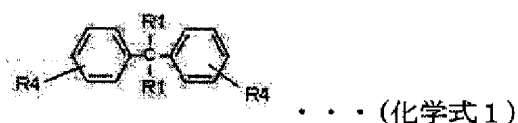
【請求項39】

前記第2添加剤と前記第1添加剤の酸化反応電位差が0.3V～0.7Vであることを特徴とする、請求項38に記載のリチウム二次電池。

【請求項40】

前記第1添加剤が、下記化学式1又は2で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上を含むことを特徴とする、請求項33、34、35、36、37、38または39のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【化21】



【化22】

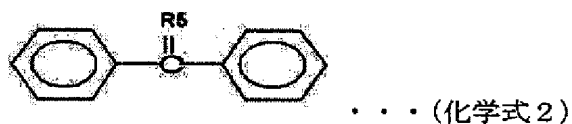


(式中、R1は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基であり、R4はC₁～C₆のアルキル基、-OOCR6(ここで、R6は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)又は-OR7(ここで、R7は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)であり、R5はC₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)

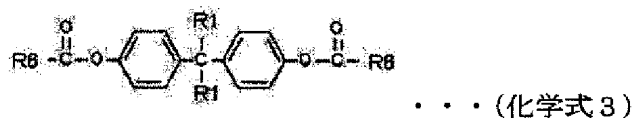
【請求項41】

前記第1添加剤が、下記化学式2～4で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上を含むことを特徴とする、請求項40記載のリチウム二次電池。

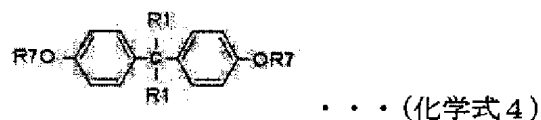
【化23】



【化24】



【化25】



(式中、R5はC₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基であり、R6は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基であり、R7は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)

【請求項42】

前記第1添加剤が、下記化学式2で表わされる化合物であることを特徴とする、請求項40記載のリチウム二次電池。

【化26】

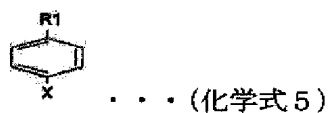


(式中、R5はC₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)

【請求項43】

前記第2添加剤が、下記化学式5～9で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上であることを特徴とする、請求項33、34、35、36、37、38、39、40、41または42のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

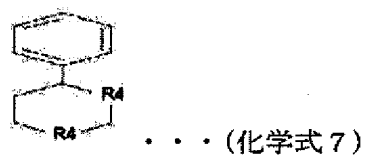
【化27】



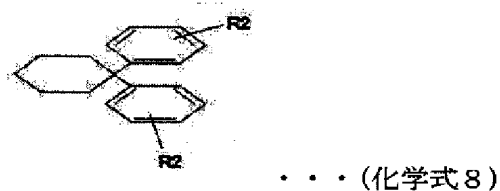
【化28】



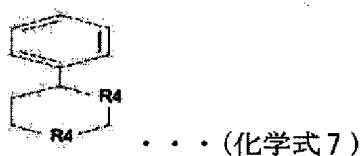
【化29】



【化30】



【化31】

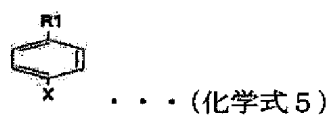


(式中、XはC 1, Br又はFであり、R 1はC₁～C₆のアルキル基又はアルキレン基であり、R 1はC₁～C₆のアルキル基又はアルキレン基であり、R 2はC₁～C₆のアルキル基、アルコキシ基又はアルキレン基であり、AはSO₂, CH₂ C=O又はCF₂である。)

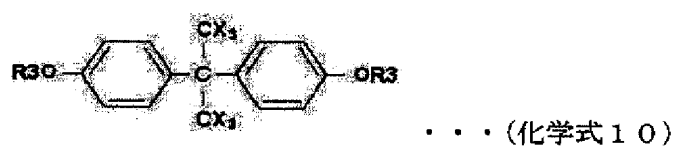
【請求項44】

前記第2添加剤が、下記化学式5、10～13で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上を含むことを特徴とする、請求項33、34、35、36、37、38、39、40、41、42または43のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

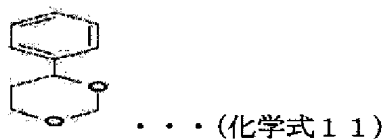
【化32】



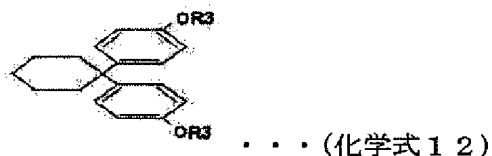
【化33】



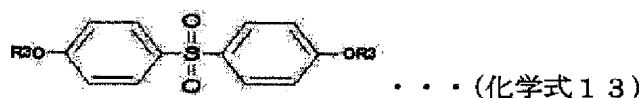
【化34】



【化35】



【化36】

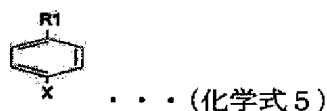


(式中、XはC 1、Br又はFであり、R 1及びR 3は同一又は互いに独立にC₁～C₆のアルキル基又はC₁～C₆のアルキレン基である。)

【請求項45】

前記第2添加剤が、下記化学式5で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上であることを特徴とする請求項43記載のリチウム二次電池。

【化37】



(式中、XはC 1、BrまたはFであり、R 1は水素、C₁～C₆のアルキル基又はアルキレン基である。)

【請求項46】

前記正極活物質がリチウム化インタカレーション酸化物であることを特徴とする、請求項33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44または45のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項47】

前記負極活物質が、結晶質炭素、非結晶質炭素、炭素複合体及びリチウム金属からなる群より選択されるものであることを特徴とする、請求項33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45または46のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項48】

前記負極活物質が結晶質炭素であることを特徴とする、請求項47記載のリチウム二次電池。

【請求項49】

前記負極活物質が、結晶子径L<150Å以上、層間距離d(002)3.35～3.38Å、真密度2.2g/cm³以上、比表面積値0.5～50m²/g、平均粒径(D50)1～30μmの結晶質炭素であることを特徴とする、請求項33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47または48の

いずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項50】

前記負極活物質のI (1 3 6 0) 面とI (1 5 9 0) 面のラマンスペクトル強度比が0 . 0 5 以上であることを特徴とする、請求項4 7 , 4 8 または4 9 のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項51】

前記負極活物質の(1 1 0) 面と(0 0 2) 面のX線回折ピーク強度比Xが0 . 2 より小さいことを特徴とする、請求項4 7 , 4 8 , 4 9 または5 0 のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項52】

前記正極及び前記負極のうち少なくとも一つが、水溶性バインダ及び水溶性増粘剤を含むものであることを特徴とする、請求項3 3 , 3 4 , 3 5 , 3 6 , 3 7 , 3 8 , 3 9 , 4 0 , 4 1 , 4 2 , 4 3 , 4 4 , 4 5 , 4 6 , 4 7 , 4 8 , 4 9 , 5 0 または5 1 のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項53】

前記水溶性バインダが、スチレン-ブタジエンゴム、ポリアクリル酸ナトリウム、プロピレンと炭素数2～8のオレフィンの共重合体、及び(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体からなる群より選択されるものであることを特徴とする、請求項5 2 記載のリチウム二次電池。

【請求項54】

前記水溶性増粘剤がセルロース系化合物であることを特徴とする、請求項5 2 記載のリチウム二次電池。

【請求項55】

前記セルロース系化合物が、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキエチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロース、メチルセルロース及びこれらのアルカリ金属塩からなる群より選択される一つ以上を含むことを特徴とする、請求項5 4 記載のリチウム二次電池。

【請求項56】

酸化反応電位4 . 1 ～4 . 5 V の第1 添加剤、第1 添加剤より高い酸化反応電位である4 . 5 ～5 . 0 V の第2 添加剤、非水性有機溶媒及びリチウム塩を含む電解液と、リチウムイオンを可逆的にインタカレーション及びデインタカレーションすることが可能な正極活物質を含む正極と、

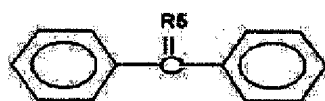
リチウムイオンを可逆的にインタカレーション及びデインタカレーションすることが可能な負極活物質を含む負極と、を含み、

前記正極及び前記負極の少なくとも一つが水溶性バインダ及び水溶性増粘剤を含むリチウム二次電池。

【請求項57】

前記第1 添加剤が、下記化学式2で表わされる化合物である請求項5 6 記載のリチウム二次電池。

【化38】



・・・(化学式2)

(式中、R 5 はC₁ ～C₆ のアルキル基又はC₂ ～C₆ のアルキレン基である。)

【請求項58】

前記第2 添加剤が、下記化学式5で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上を含むこ

とを特徴とする、請求項56または57のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【化39】



・・・(化学式5)

(式中、XはC₁、Br又はFであり、R₁は水素、C₁～C₆のアルキル基又はアルキレン基である。)

【請求項59】

前記正極活物質がリチウム化インタカレーション酸化物であることを特徴とする、請求項56、57または58のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項60】

前記負極活物質が、結晶質炭素、非結晶質炭素、炭素複合体及びリチウム金属からなる群より選択されるものであることを特徴とする、請求項56、57、58または59のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項61】

前記負極活物質が結晶質炭素であることを特徴とする、請求項60記載のリチウム二次電池。

【請求項62】

前記負極活物質が、結晶子径L_c150Å以上、層間距離d(002)3.35～3.38Å、真密度2.2g/cm³以上、比表面積値0.5～50m²/g、平均粒径(D₅₀)1～30μmの結晶質炭素であることを特徴とする、請求項56、57、58、59、60または61のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項63】

前記負極活物質のI(1360)面とI(1590)面のラマンスペクトル強度比(I(1360cm⁻¹/I(1590cm⁻¹))が0.05以上であることを特徴とする、請求項60、61または62のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項64】

前記負極活物質の(110)面と(002)面のX線回折ピーク強度比Xが0.2より小さいことを特徴とする、請求項60、61、62または63のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項65】

前記水溶性バインダが、スチレンーブタジエンゴム、ポリアクリル酸ナトリウム、プロピレンと炭素数2～8のオレフィンの共重合体、及び(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体からなる群より選択されるものであることを特徴とする、請求項56、57、58、59、60、61、62、63または64のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項66】

前記水溶性増粘剤がセルロース系化合物であることを特徴とする、請求項56、57、58、59、60、61、62、63、64または65のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項67】

前記セルロース系化合物が、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキエチルセルロース、ヒドロキプロピルエチルセルロース、メチルセルロース及びこれらのアルカリ金属塩からなる群より選択される一つ以上を含むことを特徴とする、請求項66記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用電解液及びこれを含むリチウム二次電池に関し、さらに詳しくは、過充電抑制効果に優れるうえ、サイクル寿命特性、高温貯蔵安定性にも優れたリチウム二次電池用電解液及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電話機、ビデオカメラ及びパーソナルコンピュータなどの電子機器の携帯化、無線化が急速に行われており、これに伴い、これらの駆動電源として小型、軽量、高エネルギー密度を有する二次電池に対する要求が高まっている。これらの電池の中でも、正極活物質としては4 V級の電圧を示すリチウム含有金属酸化物を、負極としてはリチウムをインタカレーション或いはデインタカレーションすることが可能な炭素質の材料を用いる非水電解液二次電池は、特に高電圧及び高エネルギー密度を有する電池として大きく期待されている。

【0003】

このような非水電解液二次電池において、安全性の確保は最も重要な課題中の一つである。特に、リチウムイオン二次電池は、例えば充電制御回路の故障などにより所定の充電電圧を超過して充電された場合、過充電状態になり、正極のリチウムイオンが過剰に抜け出て負極へ移動して所定の設計容量以上の量でリチウムが負極に吸蔵されるか、負極の表面から金属リチウムとして析出される。このような状態で電池をさらに強制的に引き続き充電した場合、電池の内部抵抗が上昇してジュール熱 (Joule's heat) による発熱が極めて大きくなって異常発熱を行い、最悪の場合には熱爆走 (Thermal runaway) になることもある。

【0004】

このような異常発熱の際に電池の外部に温度感知型の電流遮断スイッチ、例えばPTCサーミスタ (Positive Temperature Coefficient Thermistor) を設置することにより、電流を確実に遮断して異常発熱時の安全性を確保することもでき、かつ過充電問題を解決するために、特許文献1に開示されているように、電池の耐圧変化を感知し次第充電電流を遮断する手段などが一般的に用いられている。ところが、このような機械的電流遮断メカニズムを使用する場合、経費節減が難しいうえ、電池の小型化及び薄型化に伴って構造的に電池の内部に機械的装置を挿入することが難しくなっている。

【0005】

したがって、かかる問題を解決するために、電解液に可逆的な酸化還元 (redox) 反応を引き起こす添加剤を加えることにより、酸化還元シャトル (redox shuttle) として電池内に投入された電気エネルギーを自家消費する方法が提案されている (特許文献2、特許文献3、特許文献4などを参照)。ところが、このような酸化還元シャトルを用いた方法では、過充電電流が大きくなった場合、電荷移動反応速度、リチウムイオンの移動速度に限界があるので充分安全であるとは言えない。これに対し、特許文献5、特許文献6、特許文献7、特許文献8、特許文献9では、電池内にメトキシ基とハロゲン基を有する芳香族化合物、ビフェニル又はチオフェン、芳香族エーテル化合物を添加し、過充電時にこれらの添加剤の重合により温度の上昇を引き起こして安全性を確保する手段が提案されている。また、特許文献10、特許文献11及び特許文献12に開示されたビフェニル、3-R-チオフェン、3-クロロチオフェン及びフランは、過充電発生時に有利に作用する。

【0006】

ところが、ビフェニルなどの添加物を使用する場合は、通常の作動電圧における用途で相対的に高い電圧が局部的に発生する時に充放電過程で漸進的に分解するか或いは電池が長期間40°を超過する高温で放電されるとき、ビフェニルなどの添加物の量が漸次減少して300サイクル充放電以後には安全性を保障することができないという問題点があり、且つ貯蔵特性の面でも問題点がある。かかる問題点は、添加物の添加量が増加するときは一層大きくなる (特許文献13参照)。

【0007】

特許文献13には、過充電の条件下で電池の安全性を保障するために、2, 2-ジフェニルプロパンを含有する電池が開示されている。

【0008】

【特許文献1】米国特許第4, 943, 497号明細書

【特許文献2】特開平1-206571号公報

【特許文献3】特開平6-338347号公報

【特許文献4】特開平7-302614号公報

【特許文献5】特開平9-50822号公報

【特許文献6】特開平10-50342号公報

【特許文献7】特開平10-321258公報

【特許文献8】特許第2939469号公報

【特許文献9】特開2000-58117号公報

【特許文献10】特開平9-106835号公報

【特許文献11】特開平9-171840号公報

【特許文献12】特開平10-321258号公報

【特許文献13】特開平11-162512号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら上記従来の方法では、2, 2-ジフェニルプロパンを含有する電池は、ビフェニルなどを用いた電池と比較してはサイクル特性に優れるが、ビフェニルなどを用いた電池と比較しては安全性が低下し、かつ多少優れたサイクル特性も2, 2-ジフェニルプロパンを使用していない電池と比較しては著しく低下したサイクル特性を示すという問題があった。

【0010】

そこで、本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、過充電時に急激な熱発生を防止するなどの安全性に優れ、且つサイクル特性と高温貯蔵安全性にも優れた新規改良されたリチウム二次電池用電解液およびこれを含むリチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、第1添加剤と、第1添加剤より高い酸化反応電位をもつ第2添加剤と、非水性有機溶媒と、リチウム塩と、を含むリチウム二次電池用電解液が提供される。

【0012】

また、上記第1添加剤の酸化反応電位が4.1V～4.6Vであってもよく、上記第2添加剤の酸化反応電位が4.4V～5.0Vでもよい。

【0013】

また、上記第1添加剤の酸化反応電位が、4.2V～4.4Vであってもよく、電解液。

【0014】

また、上記第2添加剤の酸化反応電位が、4.6V～5.0Vであってもよく、上記第2添加剤の酸化反応電位が4.7V～4.9Vであってもよい。

【0015】

また、上記第2添加剤と上記第1添加剤の酸化反応電位差が0.1V～0.7Vであってもよい。

【0016】

また、上記第2添加剤と上記第1添加剤の酸化反応電位差が0.3V～0.7Vであってもよい。

【0017】

また、上記電解液の酸化反応電位が4.4V～4.9Vであってもよい。

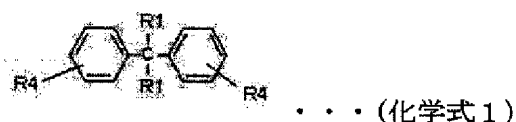
【0018】

また、上記電解液の酸化反応電位が4.5V～4.7Vであってもよい。

【0019】

また、上記第1添加剤が、下記化学式1又は2で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上を含んでもよい。

【化1】



【化2】



(式中、R1は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆アルキレン基であり、R4はC₁～C₆アルキル基、-OOCR6(ここで、R6は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)又は-OR7(ここで、R7は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)であり、R5はC₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基を示す。)

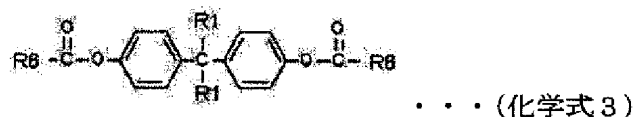
【0020】

また、上記第1添加剤が、下記化学式2～4で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上を含んでもよい。

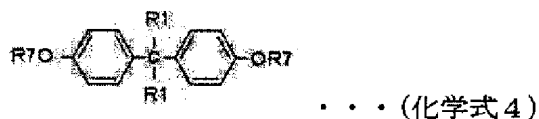
【化3】



【化4】



【化5】



(式中、R5はC₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基であり、R6は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基であり、R7は水素、C₁～C₆アルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)

【0021】

また、上記第1添加剤が、下記化学式2で表わされる化合物であってもよい。

【化6】

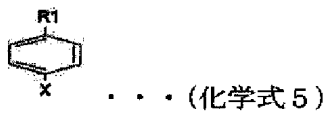


(式中、R5はC₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)

【0022】

また、上記第2添加剤が、下記化学式5～9で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上を含んでもよい。

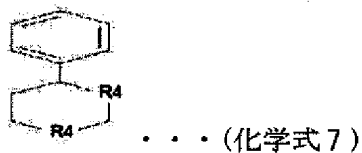
【化7】



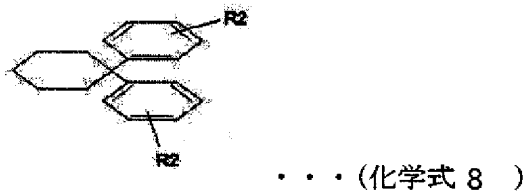
【化8】



【化9】



【化10】



【化11】



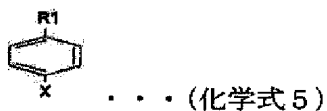
(式中、XはC₁, Br又はFであり、R1はC₁～C₆のアルキル基又はアルキレン基であり、R1はC₁～C₆のアルキル基又はアルキレン基であり、R2はC₁～C

₆ のアルキル基、アルコキシ基又はアルキレン基であり、AはSO₂、CH₂、C=O又はCF₂である。)

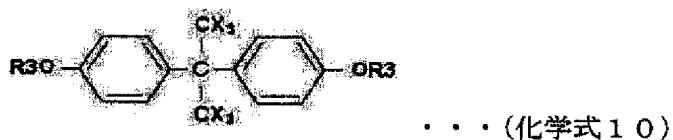
【0023】

また、上記第2添加剤が、下記化学式5、10～13で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上を含んでもよい。

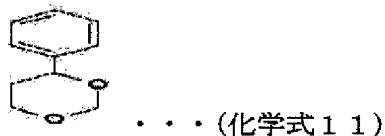
【化12】



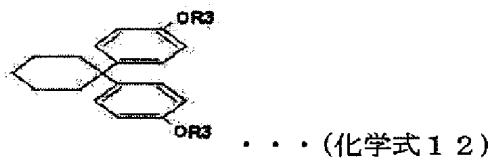
【化13】



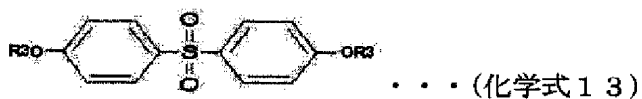
【化14】



【化15】



【化16】



(式中、XはC₁、Br又はFであり、R₁及びR₃は同一又は互いに独立にC₁～C₆のアルキル基又はC₁～C₆のアルキレン基である。)

【0024】

また、上記第2添加剤が、下記化学式5で表わされる化合物であってもよい。

【化17】



・・・(化学式5)

(式中、XはC1、BrまたはFであり、R1は水素、C₁～C₆のアルキル基又はアルキレン基である。)

【0025】

また、上記第1添加剤及び上記第2添加剤の混合重量が、上記非水性有機溶媒とリチウム塩を含む電解液の全体重量に対し0.01～20重量%であってもよい。

【0026】

また、上記第1添加剤及び上記第2添加剤の混合重量が、上記非水性有機溶媒とリチウム塩を含む電解液の全体重量に対し0.1～10重量%であってもよい。

【0027】

また、上記第1添加剤及び上記第2添加剤の混合重量が、上記非水性有機溶媒とリチウム塩を含む電解液の全体重量に対し5～10重量%であってもよい。

【0028】

また、上記第2添加剤及び上記第1添加剤の混合割合が重量比で20:0.1～3:2であってもよい。

【0029】

また、上記電解液が、上記電解液の全体重量に対し第1添加剤を0.1～5重量%含み、上記第2添加剤を1～20重量%含んでもよい。

【0030】

また、上記非水性有機溶媒が、カーボネート、エステル、エーテル及びケトンからなる群より選択される少なくとも一つの溶媒を含んでもよい。

【0031】

また、上記カーボネートが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも一つの溶媒を含んでもよい。

【0032】

また、上記カーボネートが環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒であってもよい。

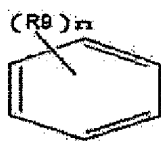
【0033】

また、上記非水性有機溶媒がカーボネート系溶媒と芳香族炭化水素系有機溶媒との混合溶媒であってもよい。

【0034】

また、上記芳香族炭化水素系有機溶媒が下記化学式14の芳香族化合物であってもよい。

【化18】



・・・(化学式14)

(式中、R9はハロゲン又は炭素数1～10のアルキル基であり、nは0～6の整数である。)

【0035】

また、上記芳香族炭化水素系有機溶媒が、ベンゼン、フルオロベンゼン、クロロベンゼン

ン、ニトロベンゼン、トルエン、フルオロトルエン、トリフルオロトルエン、キシレン及びこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つの溶媒を含んでもよい。

【0036】

また、上記カーボネート系溶媒が、芳香族炭化水素系有機溶媒の体積1に対して1～30の体積比で混合されてもよい。

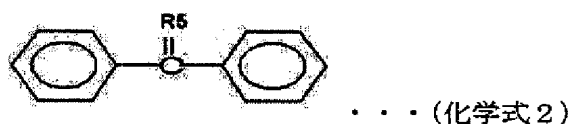
【0037】

また、上記リチウム塩が、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_4 、 LiAlOCl_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ここで、 x 及び y は自然数である。）、 LiCl 及び LiI のうち一つ又は2つ以上を含んでもよい。

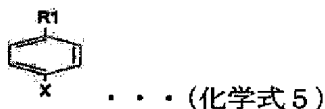
【0038】

上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、下記化学式2の化合物を含む第1添加剤と、下記化学式5の化合物を含む第2添加剤と、非水性有機溶媒と、リチウム塩と、を含むリチウム二次電池用電解液を提供する。

【化19】



【化20】



（式中、 X は Cl 、 Br 又は F であり、 $R1$ は水素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ のアルキル基又はアルキレン基である。）

【0039】

上記電解液に含まれる上記第1添加剤の含量は、0.1～5重量%であってもよく、上記第2添加剤の含量が1～20重量%であってもよい。

【0040】

上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、酸化反応電位4.1～4.5Vの第1添加剤と、酸化反応電位4.5～5.0Vの第2添加剤と、非水性有機溶媒と、リチウム塩と、を含み、4.4V～4.9Vの酸化反応電位を示すことを特徴とする、リチウム二次電池用電解液を提供する。

【0041】

また、上記電解液の酸化反応電位が4.5V～4.7Vであってもよい。

【0042】

上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、酸化反応電位4.1～4.5Vの第1添加剤と、第1添加剤より高い酸化反応電位である4.5～5.0Vの第2添加剤と、非水性有機溶媒及びリチウム塩とを含む電解液と；リチウムイオンを可逆的にインタカレーション及びデインタカレーションすることが可能な正極活物質を含む正極と；リチウムイオンを可逆的にインタカレーション及びデインタカレーションすることが可能な負極活物質を含む負極と；を含むリチウム二次電池を提供する

【0043】

また、上記第1添加剤の酸化反応電位が4.1V以上、4.6V未満であってもよく、

上記第1添加剤の酸化反応電位が4.2Vから4.4Vであってもよく、上記第2添加剤の酸化反応電位が4.6V～5.0Vであってもよい。

【0044】

また、上記第2添加剤と上記第1添加剤の酸化反応電位差が0.1V～0.7Vであってもよい。

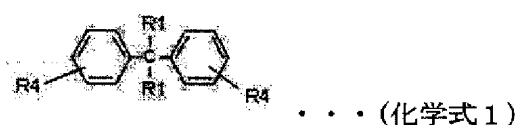
【0045】

また、上記第2添加剤と上記第1添加剤の酸化反応電位差が0.3V～0.7Vであってもよい。

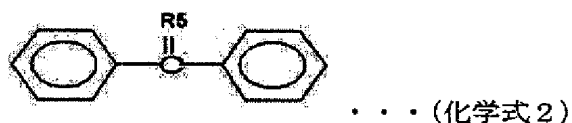
【0046】

また、上記第1添加剤が、下記化学式1又は2で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上を含んでもよい。

【化21】



【化22】



(式中、R1は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基であり、R4はC₁～C₆のアルキル基、-OOCR6(ここで、R6は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)又は-OR7(ここで、R7は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)であり、R5はC₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)

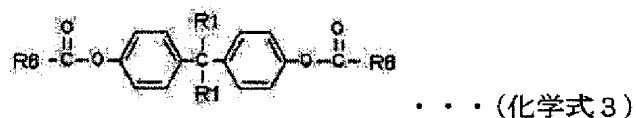
【0047】

また、上記第1添加剤が、下記化学式2～4で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上を含んでもよい。

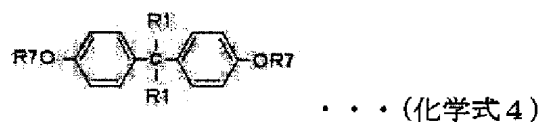
【化23】



【化24】



【化25】



(式中、R₅はC₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基であり、R₆は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基であり、R₇は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)

【0048】

また、上記第1添加剤が、下記化学式2で表わされる化合物であってもよい。

【化26】

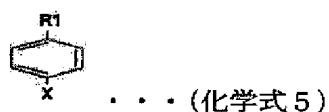


(式中、R₅はC₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)

【0049】

また、上記第2添加剤が、下記化学式5～9で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上を含んでもよい。

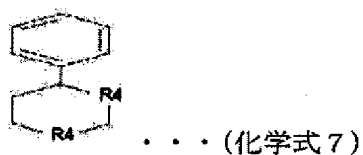
【化27】



【化28】



【化29】



【化30】



・・・(化学式8)

【化31】



・・・(化学式7)

(式中、XはC1、Br又はFであり、R1及びR3は同一又は互いに独立にC₁～C₆のアルキル基又はアルキレン基であり、R1はC₁～C₆のアルキル基又はアルキレン基であり、R2はC₁～C₆のアルキル基、アルコキシ基又はアルキレン基であり、AはSO₂、CH₂、C=O又はCF₂であり、R4はC₁～C₆アルキル基、-OOCR6(ここで、R6は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)又は-OR7(ここで、R7は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)である。)

【0050】

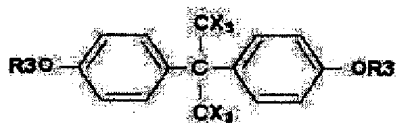
また、上記第2添加剤が、下記化学式5、10～13で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上を含んでもよい。

【化32】



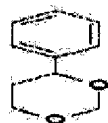
・・・(化学式5)

【化33】



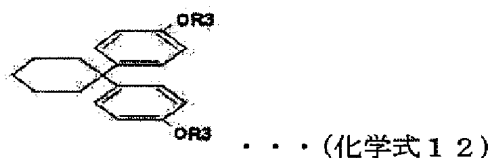
・・・(化学式10)

【化34】

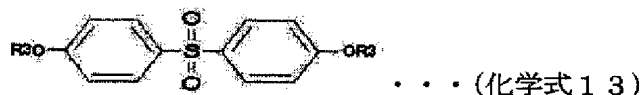


・・・(化学式11)

【化35】



【化36】

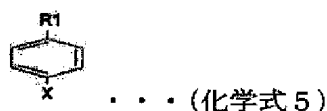


(式中、XはC 1、Br又はFであり、R 1及びR 3は同一又は互いに独立にC₁～C₆のアルキル基又はC₁～C₆のアルキレン基である。)

【0051】

また、上記第2添加剤が、下記化学式5で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上であってよい。

【化37】



(式中、XはC 1、BrまたはFであり、R 1は水素、C₁～C₆のアルキル基又はアルキレン基である。)

【0052】

また、上記正極活物質がリチウム化 (lithiated) インタカレーション酸化物であってよい。

【0053】

また、上記負極活物質が、結晶質炭素、非結晶質炭素、炭素複合体及びリチウム金属からなる群より選択されてよい。

【0054】

また、上記負極活物質が結晶質炭素であってよい。

【0055】

また、上記負極活物質が、結晶子径L c 150 Å以上、層間距離d (002) 3.35～3.38 Å、真密度2.2 g/cm³以上、BET (比表面積) 値0.5～50 m²/g、平均粒径 (D50) 1～30 μmの結晶質炭素であってよい。

【0056】

また、上記負極活物質のI (1360) 面とI (1590) 面のラマンスペクトル強度比 (I (1360 cm⁻¹ / I (1590 cm⁻¹)) が0.05以上であってよい。

【0057】

また、上記負極活物質の (110) 面と (002) 面のX線回折ピーク強度比X (I (110) / I (002)) が0.2より小さくてもよい。

【0058】

また、上記正極及び上記負極のうち少なくとも一つが、水溶性バインダ及び水溶性増粘剤を含んでもよい。

【0059】

また、上記水溶性バインダが、スチレン-ブタジエンゴム、ポリアクリル酸ナトリウム

、プロピレンと炭素数2～8のオレフィンの共重合体、及び(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体からなる群より選択されてもよい。

【0060】

また、上記水溶性増粘剤がセルロース系化合物であってもよい。

【0061】

また、上記セルロース系化合物が、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキエチルセルロース、ヒドロキプロピルエチルセルロース、メチルセルロース及びこれらのアルカリ金属塩からなる群より選択される一つ以上を含んでもよい。

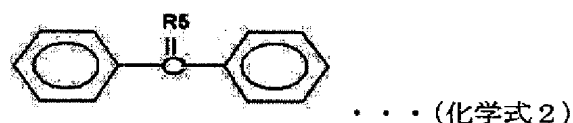
【0062】

上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、酸化反応電位4.1～4.5Vの第1添加剤、第1添加剤より高い酸化反応電位である4.5～5.0Vの第2添加剤、非水性有機溶媒及びリチウム塩を含む電解液と、リチウムイオンを可逆的にインタカレーション及びデインタカレーションすることが可能な正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを可逆的にインタカレーション及びデインタカレーションすることが可能な負極活物質を含む負極と、を含み、上記正極及び上記負極の少なくとも一つが水溶性バインダ及び水溶性増粘剤を含むリチウム二次電池を提供する。

【0063】

また、上記第1添加剤が、下記化学式2で表わされる化合物であってもよい。

【化38】

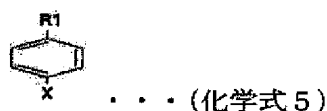


(式中、R5はC₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)

【0064】

また、上記第2添加剤が、下記化学式5で表わされる化合物のうち一つ又は二つ以上を含んでもよい。

【化39】



(式中、XはC1、Br又はFであり、R1は水素、C₁～C₆のアルキル基又はアルキレン基である。)

【0065】

また、上記正極活物質がリチウム化(lithiated)インタカレーション酸化物であってもよい。

【0066】

また、上記負極活物質が、結晶質炭素、非結質炭素、炭素複合体及びリチウム金属からなる群より選択されてもよい。

【0067】

また、上記負極活物質が結晶質炭素であってもよい。

【0068】

また、上記負極活物質が、結晶子径Lc150Å以上、層間距離d(002)3.35～3.38Å、真密度2.2g/cm³以上、BET(比表面積)値0.5～50m²/g、平均粒径(D50)1～30μmの結晶質炭素であってもよい。

【0069】

また、上記負極活物質のI(1360)面とI(1590)面のラマンスペクトル強度比($I(1360\text{ cm}^{-1})/I(1590\text{ cm}^{-1})$)が0.05以上であってもよい。

【0070】

また、上記負極活物質の(110)面と(002)面のX線回折ピーク強度比 $X(I(110)/I(002))$ が0.2より小さくてもよい。

【0071】

また、上記水溶性バインダが、スチレン-ブタジエンゴム、ポリアクリル酸ナトリウム、プロピレンと炭素数2～8のオレフィンの共重合体、及び(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体からなる群より選択されてもよい。

【0072】

また、上記水溶性増粘剤がセルロース系化合物であってもよい。

【0073】

また、上記セルロース系化合物が、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキエチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルセルロース、メチルセルロース及びこれらのアルカリ金属塩からなる群より選択される一つ以上を含んでもよい。

【発明の効果】

【0074】

本発明によれば、酸化電位の高い添加剤と酸化電位の低い添加剤を同時に含む本発明のリチウム二次電池用電解液は、高温貯蔵時に安全性と寿命特性を維持し且つ過充電時に安全性を示す電池を提供できるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0075】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【0076】

本発明は、過充電時の安全性を確保するとともに、高温貯蔵特性と寿命特性に優れた電池を提供するためのリチウム二次電池用電解液に関する。

【0077】

本発明の電解液において過充電を防止するための構成としては、HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)値が、一般に用いられるカーボネート系列有機溶媒より大きく、酸化反応電位が異なる2種以上の有機化合物を使用した。

【0078】

すなわち、本発明の電解液は、酸化反応電位が4.1～4.6Vと低い第1添加剤(低電位過充電添加剤)と酸化反応電位が4.4～5.0Vと高い第2添加剤(高電位過充電添加剤)を含む。つまり、第2添加剤が第1添加剤より酸化反応電位の高い物質であって、第2添加剤として酸化反応電位4.4Vの物質を使用する場合には、第1添加剤としては酸化反応電位4.4V未満のもののみを使用し、第1添加剤として酸化反応電位4.6の物質を使用する場合には、第2添加剤として、4.6Vより大きい酸化反応電位を有する物質を使用する。

【0079】

高電位過充電添加剤のさらに好ましい酸化反応電位は4.6～5.0Vであり、最も好ましくは4.7～4.9Vである。低電位過充電添加剤のさらに好ましい酸化反応電位は4.1V以上、4.6V未満、最も好ましくは4.2V～4.4Vである。また、高電位過充電添加剤と低電位過充電添加剤の電位差は0.1～0.7V、好ましくは0.3～0.7Vが好ましい。

【0080】

また、前記高電位過充電添加剤及び低電位過充電添加剤を含む本発明の電解液の酸化反応電位は4.4～4.9Vであり、さらに好ましくは4.5～4.7Vである。

【0081】

前記酸化反応電位とは、酸化反応が始まる電位、すなわち分解開始電圧を意味する。このような酸化反応電位は添加剤と共に用いられる電解液の有機溶媒の種類によって異なる値を有し、本発明では、電解液の有機溶媒としてカーボネート系溶媒を用いて酸化反応電位を測定した時に表われる値を意味する。すなわち、実際、電解液で他の溶媒を使用しても、本発明の第1及び第2添加剤とカーボネート系溶媒を用いて酸化反応電位を測定する場合、前記値を満足する。また、本発明において、前記分解開始電圧とは、電流値において0.00001A/cm²の変化を示し始める電位を意味する。この際、測定条件は20～25℃の常温、大気雰囲気である。また、添加剤の使用量は電解液の総重量に対して1重量%以上を添加して測定した値である。添加剤を電解液の総重量に対して1重量%未満添加する場合には、電流値変化ピークの大きさが肉眼で確認できない場合が発生するので、好ましくない。

【0082】

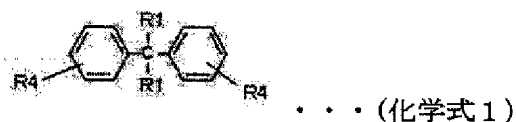
前記HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) は、最高エネルギー準位に電子が充填されている分子軌道関数を示す。したがって、ある分子が電子を失う時にはこのエネルギー準位の電子が抜け出るが、この値によって酸化の度合いが異なる。HOMO値が高いほど、酸化し易い特性があり、逆にHOMO値が低いほど、耐酸化性を呈する。本発明で使用した添加剤はいずれも、HOMO値が-9～-8eVであって、カーボネート系有機溶媒のHOMO値-12～-11eVより高い。これらの値は半経験的分子軌道計算法におけるPM3 (Parametric Method Number 3) 法を用いて得たHOMO値である。

【0083】

前記低電位過充電添加剤は下記化学式1又は2で表わされる化合物を一つ又は二つ以上含む。

【0084】

【化40】



【0085】

【化41】



【0086】

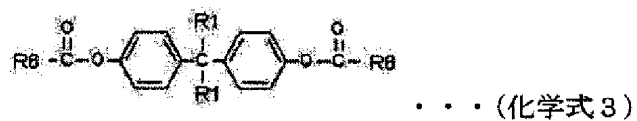
前記化学式1又は2において、R1は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基であり、R4はC₁～C₆のアルキル基、-OOCR6 (ここで、R6は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)又は-OR7 (ここで、R7は水素、C₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。)であり、R5はC₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。

【0087】

前記化学式 1 の具体例としては下記化学式 3～4 が挙げられる。

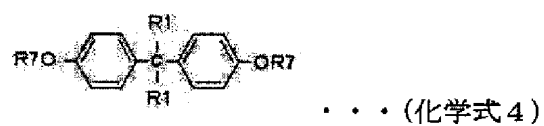
【0088】

【化42】



【0089】

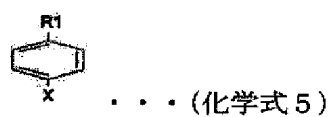
【化43】



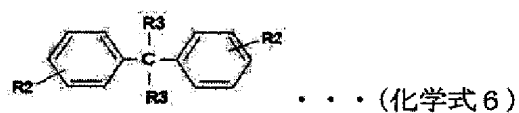
【0090】

また、前記高電位過充電添加剤としては下記化学式 5～9 で表わされる化合物を一つ又は二つ以上含む。

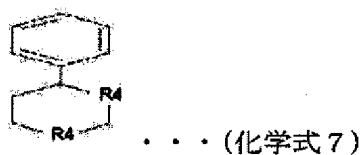
【化44】



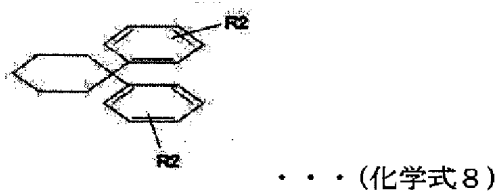
【化45】



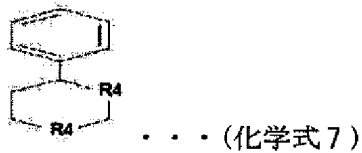
【化46】



【化47】



【化48】



【0091】

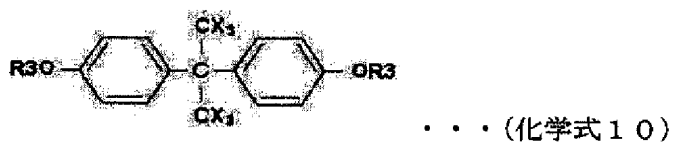
前記化学式5～9において、XはC1、Br又はFであり、R1はC₁～C₆のアルキル基又はアルキレン基であり、R1はC₁～C₆のアルキル基又はアルキレン基であり、R2はC₁～C₆のアルキル基、アルコキシ基又はアルキレン基であり、AはSO₂、CH₂、C=O又はCF₂である。

【0092】

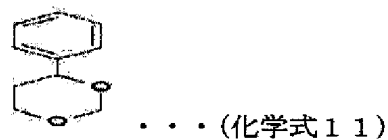
前記化学式6～9の具体的な例としては下記化学式10～13の化合物が挙げられる。

【0093】

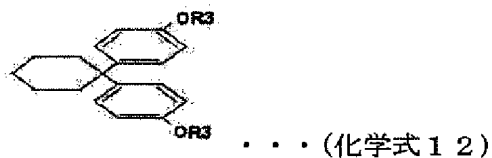
【化49】



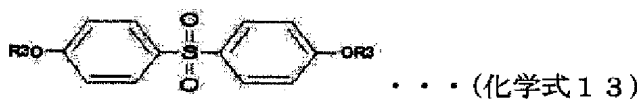
【化50】



【化51】



【化52】



【0094】

前記化学式5、10～13において、XはC1、Br又はFであり、R1及びR3は同一又は互いに独立にC₁～C₆のアルキル基又はC₂～C₆のアルキレン基である。

【0095】

本発明において、最も好ましくは、低電位過充電添加剤として下記化学式2の化合物を

使用し、高電位過充電添加剤として下記化学式5の化合物を使用する。この場合、本発明の効果を極大化することができる。

【0096】

前記低電位過充電添加剤のみを使用する場合には、一般に、過充電時に安全性の向上効果を得るためには前記添加剤を1重量%以上添加しなければならないが、このような場合、電池を高温(80~90℃)で放置する場合、これらの添加剤が部分的に反応して活物質を被覆して電池特性を著しく低下させるという問題点がある。また、充放電サイクルが行われるにつれてリチウムイオンの脱離と挿入が繰り返されることにより、負極又は正極側の収縮膨張が続いて正極及び負極の局部的な不均一が発生し、このような部分的な電位差によって過充電の際に有利な作用をする(酸化電位の低い)添加剤が先に分解反応し、寿命劣化を生じさせるおそれがある。一方、高電位過充電添加剤のみを単独で使用する場合には、過充電時に添加剤の反応電位が高いため、過充電安定性を十分確保することができないという問題がある。

【0097】

したがって、本発明の前記第2添加剤と前記第1添加剤を適切な割合で混合して使用した電解液は、過充電時の安全性を確保し且つサイクル寿命特性及び高温貯蔵安定性も確保することができた。すなわち、本発明では、酸化反応電位の異なる2種以上の過充電添加剤を使用し、この中でも相対的に酸化反応電位の低い化合物の添加量を非常に減少させて優れた保存特性を維持するとともに、過充電の際には酸化反応電位の相対的に高い添加剤が早期に反応して安全性を確保することができる。こうすることにより、それぞれの添加剤単独では得られなかった保存時の回復性と過充電時の安全性確保の両方ともを達成することができた。

【0098】

このような効果を得るための本発明の電解液は、前記高電位過充電添加剤と前記低電位過充電添加剤を0.01~20重量%含むことが好ましく、0.1~10重量%含むことがさらに好ましく、5~10重量%含むことが最も好ましい。前記高電位過充電添加剤と前記低電位過充電添加剤の含量が、0.01重量%未満であれば、十分な過充電効果を期待することが難しく、20重量%超過であれば、急激な寿命劣化が発生するおそれがある。好ましくない。

【0099】

前記高電位過充電添加剤と前記低電位過充電添加剤の割合は重量比で20:0.1~3:2の範囲が好ましく、10:0.1~4:1がさらに好ましい。この重量比で計算すると、本発明の電界液に含まれている前記低電位過充電添加剤の含量は0.01~5重量%であり、前記高電位過充電添加剤の含量は1~20重量%である。

【0100】

また、上述したように、低電位過充電添加剤としては前記化学式2で表わされる化合物を使用し、高電位過充電添加剤としては前記化学式5の化合物を使用することが好ましい。この際、低電位過充電添加剤の重量は、高電位過充電添加剤の重量10に対して0.1~0.2の範囲が好ましく、高電位過充電添加剤の重量7.5に対して0.1~0.2がさらに好ましく、高電位過充電添加剤の重量5に対して0.1~0.2が最も好ましい。前記高電位過充電添加剤と前記低電位過充電添加剤の混合割合が前記範囲に属する場合、過充電時の安全性を確保し且つ高温貯蔵時の回復特性とサイクル寿命特性を改善させることができる。

【0101】

また、本発明の電解液は、非水性有機溶媒とリチウム塩を含む。この非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動可能な媒質の役割を果たす。前記非水性有機溶媒としては、カーボネート、エステル、エーテル又はケトンが用いられる。前記カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなど

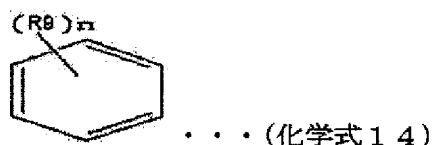
が用いられ、前記エステルとしては、 γ -ブチロラクトン、 n -メチルアセテート、 n -エチルアセテート、 n -プロピルアセテートなどが用いられ、前記エーテルの例としてはジブチルエーテルが挙げられ、前記ケトンの例としてはポリメチルビニルケトンが挙げられる。前記非水性有機溶媒中のカーボネート系溶媒の場合、環状(cyclic)カーボネートと鎖状カーボネートを混合して使用することが好ましい。この場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートの体積は、環状カーボネートの体積1に対して1～9の割合で混合して使用することが好ましく、前記環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合割合が前記範囲に含まれなければ、電解質の性能が好ましくない。

【0102】

また、前記非水性有機溶媒は、芳香族炭化水素系有機溶媒をさらに含むことができ、この場合には、カーボネート有機溶媒と混合して使用することがよい。前記芳香族炭化水素系有機溶媒としては、下記化学式14の芳香族炭化水素系化合物が用いられる。

【0103】

【化14】



【0104】

(式中、 R_9 はハロゲン又は炭素数1～10のアルキル基であり、 n は0～6の整数である。)

【0105】

前記芳香族炭化水素系有機溶媒の具体的な例としては、ベンゼン、フルオロベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、フルオロトルエン、トリフルオロトルエン、キシレンなどが挙げられる。芳香族炭化水素系有機溶媒を含む電解質においてカーボネート溶媒の体積は、芳香族炭化水素系溶媒の体積1に対して1～30であることが好ましい。

【0106】

前記体積比で混合されなければ、電解質の性能が好ましくない。

【0107】

前記リチウム塩は、電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なリチウム電池の作動を可能にし、非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に参与するイオンが移動可能な媒質の役割をする。前記リチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 CF_3SO_3Li 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlOCl_4$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (ここで、 x 及び y は自然数である。)、 $LiCl$ 及び LiI などのうちの一つ又は2つ以上を混合して使用することができる。

【0108】

前記電解液において、前記支持電解塩の濃度は0.1～2.0Mが好ましい。前記支持電解塩の濃度が0.1M未満であれば、電解質の伝導度が低くなって電解質の性能が低下し、前記支持電解塩の濃度が2.0M超過であれば、電解質の粘度が増加してリチウムイオンの移動性が減少するという問題点がある。

【0109】

本発明の電解液を含むリチウム二次電池は、正極及び負極を含む。前記正極は、リチウムイオンを可逆的にインタカレーション及びデインタカレーションすることが可能な正極活物質を含み、このような正極活物質としてはリチウム化インタカレーション酸化物を使用することができる。

【0110】

前記負極は、リチウムイオンをインタカレーション及びデインタカレーションすることが可能な負極活物質を含み、このような負極活物質としては、結晶質又は非晶質の炭素、又は炭素複合体の炭素系負極活物質（熱的に分解された炭素、コークス、黒鉛）、燃焼した有機重合体化合物、炭素繊維、酸化錫化合物、リチウム金属又はリチウム合金を使用することができる。好ましい負極活物質は結晶質炭素であり、 L_c が 150Å 以上であり、好ましくは $150\sim 3000\text{Å}$ であり、 $d(002)$ が $3.35\sim 3.38\text{Å}$ であり、真密度が $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、好ましくは $2.2\sim 2.3\text{g}/\text{cm}^3$ であり、BET（比表面積）値が $0.5\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ であり、平均粒子直径（ $D50$ ）が $1\sim 30\mu\text{m}$ である結晶質炭素、黒鉛であることがより好ましい。また、前記負極活物質の $I(1360)$ 面と $I(15090)$ 面のラマンスペクトル強度比 $(I(1360\text{cm}^{-1})/I(1580\text{cm}^{-1}))$ は 0.05 以上であることが好ましく、 $0.05\sim 0.5$ がさらに好ましい。 (110) 面と (002) 面のX線回折ピーク強度比 $X(I(110)/I(002))$ は 0.2 より小さいことが好ましく、 $0.006\sim 0.2$ がさらに好ましい。

【0111】

前記正極及び負極は、前記活物質と共にバインダを含む。このようなバインダは活物質粒子同士を互いによく付着させ且つ正極活物質を電流集電体によく付着させるための役割をするもので、前記バインダとしては、リチウム二次電池で一般的に用いられる物質は全て使用することができる。すなわち、有機溶媒可溶性バインダ又は水溶性バインダを使用することができる。前記有機溶媒可溶性バインダとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエチレン、プロポリレン、ポリビニールクロライド、ポリビニールピロリドン又はポリビニールアルコールなどを使用することができる。

【0112】

前記水溶性バインダとしては、スチレン-ブタジエンゴム、ポリアクリル酸ナトリウム、プロピレンと炭素数 $2\sim 8$ のオレフィンの共重合体、又は（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸アルキルエステルの共重合体を使用することができる。

【0113】

また、前記水溶性バインダを使用する場合には、水溶性バインダに決着性を向上させるために、水溶性増粘剤を含むことができる。前記水溶性増粘剤としては、セルロース系化合物が用いられる。前記セルロース系化合物としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキエチルセルロース、ヒドロキプロピルエチルセルロース又はメチルセルロースを使用することができる。また、これらのアルカリ金属塩を使用することもできる。前記アルカリ金属塩におけるアルカリ金属としては、 Na 、 K 、 Li を使用することができ、このようにアルカリ金属塩の付加されたセルロース系化合物を使用すると、セルロース系化合物を単独で使用する場合より電池の高率放電特性を向上させることができて好ましい。

【0114】

また、リチウム二次電池において正極と負極間の短絡を防止するセパレータを含むことができ、このようなセパレータとしては、ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの高分子膜又はこれらの多重膜、微細多孔性フィルム、織布及び不織布などの公知のものを使用することができる。

【0115】

上述した電解液、正極、負極及びセパレータを含むリチウム二次電池は、正極/セパレータ/負極の構造を有する単位電池、正極/セパレータ/負極/セパレータ/正極の構造を有するバイセル、又は単位電池の構造が反復される積層電池の構造で形成することができる。

【0116】

このような構成を有する本発明のリチウム二次電池の代表的な例を図1に示した。図1は、負極2と、正極3と、この負極2・正極3の間に配置されたセパレータ4と、前記負極2、前記正極3及び前記セパレータ4に含浸された電解液と、電池容器5と、電池容器

5を封入する封入部材6とを主な部分として構成されている塩筒型リチウムイオン電池1を示す。勿論、本発明のリチウム二次電池がこの形状に限定されるものではなく、本発明の正極活物質を含み、電池として作動することが可能な角形、パウチなどいろいろの形状も可能であるのは当たり前のことである。

【0117】

以下、本発明の好適な実施例及び比較例を記載する。ところが、これらの実施例は本発明の好適な一実施例に過ぎないもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0118】

(実験例1～10及び比較実験例1)

1MのLiPF₆をエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒(1:1の体積比)に溶解し、表1に示すように、前記化学式1～10の添加剤を2重量%添加して電解質溶液を製造した(実験例1～10)。また、添加剤を加えていない1MのLiPF₆をエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの混合溶媒(1:1の体積比)に溶解し、比較実験例1の電解質溶液とした。

【0119】

製造された電解質溶液の酸化電位(Linear Sweep Voltametry: LSV)を次の方法で測定した。電気化学分析器(Potansio-stat Model 1273A, EG&G)によって室温(25℃)で酸化電位を測定した。作用電極(Working electrode)は直径1mmの白金電極であり、照合電極(Reference electrode)と対極(Counter electrode)はリチウム金属である。電圧範囲(Voltage range)は3～7V、スキャン速度(Scan rate)は1mV/sである。測定値は小数点第3位で四捨五入した。測定条件は約20℃の常温及び密閉ドライルームにした。測定条件は約20℃の常温及び密閉ドライルームにした。測定結果によれば、本発明で使用了実験例1～10の化学式2～5及び10～13の化合物は、LSVが比較実験例1のカーボネート系有機溶媒より先に分解し始める。その時の分解電圧は表1に示す。この際、電流値において0.00001A/cm²の変化を示し始める電位を分解電圧という。また、実験例1～10及び比較実験例1の化合物のHOMO値も表1に示す。前記HOMO値は、半経験的分子軌道計算法におけるPM3(Parametric Method Number 3)法を用いてHOMO値を計算して得た値である。

【0120】

【表1】

	電解液(1M LiPF ₆)エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート=1：1、各々2重量%添加	HOMO値 (eV)	LSV 分解 開始
比較実験例1	—	エチレンカーボネート (-11.78)、 エチルメチルカーボネート (-11.52)	5.64
実験例1 (化学式5)	4-クロロトルエン	-9.25	4.73
実験例2 (化学式5)	4-ブロモトルエン	-9.52	4.73
実験例3 (化学式5)	4-フルオロトルエン	-9.49	4.70
実験例4 (化学式10)	4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノール	-9.58	4.42
実験例5 (化学式11)	4-フェニル-1,3-ジオクサン	-9.75	4.80
実験例6 (化学式12)	4,4-シクロヘキシリデンビスフェノール	-8.88	4.41
実験例7 (化学式13)	ビスフェノールS(4,4'-スルホニルジフェノール)	-9.70	4.80
実験例8 (化学式3)	ビスフェノールAジアセテート	-9.17	4.26
実験例9 (化学式4)	ビスフェノールA	-8.89	4.25
実験例10 (化学式2)	1,1-ジフェニルエチレン	-9.04	4.26

【0121】

表1に示すように、化学式2～5及び10～13の化合物はカーボネート系有機溶媒より先に分解し始め、この時の電圧で酸化反応が起こる。

【0122】

また、前記実験例1～3及び比較実験例1のLSV分解開始電圧を測定した結果を図2に、前記実験例4～7及び比較実験例1のLSV分解開始電圧を測定した結果を図3に、前記実験例8～10と比較実験例1のLSV分解開始電圧を測定した結果を図4にそれぞれ示した。図2～図4に示すように、分解が始まるLSV分解開始電圧は、電流が急激に増加するところであることが分かる。また、この結果より、前記実験例1～10の化合物、すなわち化合物2～5及び10～13の化合物は比較実験例1に比べてLSV分解開始電圧が低いことが分る。

【0123】

電池電圧が4.2Vに達してから過充電を行って過充電状態になると、前記化学式で表わされた化合物は分解反応を始め、ガスを発生させる。これと同時に、重合反応を始め、重合熱を発生させる。この熱により、セパレータがシャットダウン(shut-down)し始める。この状態で過充電をさらに引き続き行くと、ガスの発生量が増大し、過充電を始めてから30～40分後にベントが開き、過充電電流が遮断される。これにより、電池温度も徐々に低下する。このため、前記添加剤の入っていない電池より過充電時の安全性を確保することができる。

【0124】

(実施例1)

人造黒鉛負極活物質をカルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させ、スチレンブタジ

エンゴムバインダを添加して負極活物質スラリーを製造した。このスラリーを厚さ $10\mu\text{m}$ の銅ホイルにコートし、乾燥、圧延を行って負極を製造した。前記人造黒鉛負極活物質は、 L_c が 3540\AA であり、 $d(002)$ が 3.357\AA であり、真密度が $2.22\text{g}/\text{cm}^3$ であり、BET(比表面積)値が $2.5\text{m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径(D_{50})が $18\mu\text{m}$ であった。また、前記負極活物質の $I(1360)$ 面と $I(1590)$ 面のラマンスペクトル強度比($I(1360\text{cm}^{-1})/I(1580\text{cm}^{-1})$)が 0.27 であり、 (110) 面と (002) 面のX線回折ピーク強度比 $X(I(110)/I(002))$ は 0.055 であった。

【0125】

LiCoO_2 正極活物質、ポリビニリデンフルオライドバインダ及びカーボン導電剤を $92:4:4$ の重量比でN-メチル-2-ピロリドン溶媒の中で分散させて正極活物質スラリーを製造した。前記正極活物質スラリーを厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウムホイルにコートし、乾燥、圧延を行って正極を製造した。

【0126】

このように製造された正極及び負極と厚さ $16\mu\text{m}$ のポリエチレン材質のセパレータを用いて巻取及び圧縮して $46\text{mm}\times34\text{mm}\times50\text{mm}$ の角形缶に挿入した。この缶に電解液を添加してリチウム二次電池を製造した。電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒($1:1$ の体積比)に LiPF_6 を 1.0M となるように添加した混合物に、さらに4-クロロトルエンとビスフェノールAジアセテートを添加して製造し、この際、4-クロロトルエンは前記混合物重量の 2.0 重量%、ビスフェノールAジアセテートは前記混合物重量の 0.2 重量%添加した。

【0127】

(実施例2)

混合物重量の 2.0 重量%の4-クロロトルエンと 0.2 重量%のビスフェノールAを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0128】

(実施例3)

混合物重量の 2.0 重量%の4-クロロトルエンと 0.2 重量%の $1,1$ -ジフェニルエチレンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0129】

(実施例4)

混合物重量の 2.0 重量%の4-ブromotoluenと 0.2 重量%のビスフェノールAジアセテートを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0130】

(実施例5)

混合物重量の 2.0 重量%の4-ブromotoluenと 0.2 重量%のビスフェノールAを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0131】

(実施例6)

混合物重量の 2.0 重量%の4-ブromotoluenと 0.2 重量%の $1,1$ -ジフェニルエチレンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0132】

(実施例7)

混合物重量の 2.0 重量%の4-フルオロトルエンと 0.2 重量%のビスフェノールAジアセテートを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0133】

(実施例8)

混合物重量の 2.0 重量%の4-フルオロトルエンと 0.2 重量%のビスフェノールAを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0134】

(実施例9)

混合物重量の2.0重量%の4-フルオロトルエンと0.2重量%の1,1-ジフェニルエチレンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0135】

(実施例10)

混合物重量の2.0重量%の4,4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノールと0.2重量%のビスフェノールAジアセテートを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0136】

(実施例11)

混合物重量の2.0重量%の4,4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノールと0.2重量%のビスフェノールAを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0137】

(実施例12)

混合物重量の2.0重量%の4,4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノールと0.2重量%の1,1-ジフェニルエチレンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0138】

(実施例13)

混合物重量の2.0重量%の4-フェニル-1,3-ジオクサンと0.2重量%のビスフェノールAジアセテートを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0139】

(実施例14)

混合物重量の2.0重量%の4-フェニル-1,3-ジオクサンと0.2重量%のビスフェノールAを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0140】

(実施例15)

混合物重量の2.0重量%の4-フェニル-1,3-ジオクサンと0.2重量%の1,1-ジフェニルエチレンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0141】

(実施例16)

混合物重量の2.0重量%の4,4-シクロヘキシリデンビスフェノールと0.2重量%のビスフェノールAジアセテートを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0142】

(実施例17)

混合物重量の2.0重量%の4,4-シクロヘキシリデンビスフェノールと0.2重量%のビスフェノールAを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0143】

(実施例18)

混合物重量の2.0重量%の4,4-シクロヘキシリデンビスフェノールと0.2重量%の1,1-ジフェニルエチレンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0144】

(実施例19)

混合物重量の2.0重量%のビスフェノールS (4,4'-スルホニルジフェノール)と0.2重量%のビスフェノールAジアセテートを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0145】

(実施例20)

混合物重量の2.0重量%のビスフェノールS (4,4'-スルホニルジフェノール)

と0.2重量%のビスフェノールAを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0146】

(実施例21)

混合物重量の2.0重量%のビスフェノールS(4,4'-スルホニルジフェノール)と0.2重量%の1,1-ジフェニルエチレンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0147】

(実施例22)

混合物重量の1.5重量%の4-クロロトルエンと1.0重量%のビスフェノールAジアセテートを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0148】

(実施例23)

混合物重量の10.0重量%の4-クロロトルエンと0.01重量%のビスフェノールAを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0149】

(実施例24)

混合物重量の10.0重量%の4-クロロトルエンと0.05重量%の1,1-ジフェニルエチレンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0150】

(実施例25)

混合物重量の1.5重量%の4-ブロモトルエンと1.0重量%のビスフェノールAジアセテートを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0151】

(実施例26)

混合物重量の10.0重量%の4-ブロモトルエンと0.01重量%のビスフェノールAを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0152】

(実施例27)

混合物重量の10.0重量%の4-ブロモトルエンと0.05重量%の1,1-ジフェニルエチレンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0153】

(実施例28)

混合物重量の1.5重量%の4-フルオロトルエンと1.0重量%のビスフェノールAジアセテートを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0154】

(実施例29)

混合物重量の10.0重量%の4-フルオロトルエンと0.01重量%のビスフェノールAを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0155】

(実施例30)

混合物重量の10.0重量%の4-フルオロトルエンと0.05重量%の1,1-ジフェニルエチレンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0156】

(実施例31)

混合物重量の1.5重量%の4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノールと1.0重量%のビスフェノールAジアセテートを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0157】

(実施例32)

混合物重量の10.0重量%の4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェ

ノールと0.01重量%のビスフェノールAを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0158】

(実施例33)

混合物重量の10.0重量%の4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノールと0.05重量%の1,1-ジフェニルエチレンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0159】

(実施例34)

混合物重量の1.5重量%の4-フェニル-1,3-ジオクサンと1.0重量%のビスフェノールAジアセテートを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0160】

(実施例35)

混合物重量の10.0重量%の4-フェニル-1,3-ジオクサンと0.01重量%のビスフェノールAを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0161】

(実施例36)

混合物重量の10.0重量%の4-フェニル-1,3-ジオクサンと0.05重量%の1,1-ジフェニルエチレンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0162】

(実施例37)

混合物重量の1.5重量%の4,4-シクロヘキシリデンビスフェノールと1.0重量%のビスフェノールAジアセテートを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0163】

(実施例38)

混合物重量の10.0重量%の4,4-シクロヘキシリデンビスフェノールと0.01重量%のビスフェノールAを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0164】

(実施例39)

混合物重量の10.0重量%の4,4-シクロヘキシリデンビスフェノールと0.05重量%の1,1-ジフェニルエチレンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0165】

(実施例40)

混合物重量の1.5重量%のビスフェノールS(4,4'-スルホニルジフェノール)と1.0重量%のビスフェノールAジアセテートを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0166】

(実施例41)

混合物重量の10.0重量%のビスフェノールS(4,4'-スルホニルジフェノール)と0.01重量%のビスフェノールAを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0167】

(実施例42)

混合物重量の10.0重量%のビスフェノールS(4,4'-スルホニルジフェノール)と0.05重量%の1,1-ジフェニルエチレンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0168】

(比較例1)

電解液に添加剤を仕込んでいない以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0169】

(比較例2)

混合物重量の2.0重量%の4-クロロトルエンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0170】

(比較例3)

混合物重量の2.0重量%の4-ブロモトルエンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0171】

(比較例4)

混合物重量の2.0重量%の4-フルオロトルエンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0172】

(比較例5)

混合物重量の2.0重量%の4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノールを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0173】

(比較例6)

混合物重量の2.0重量%の4-フェニル-1,3-ジオキサンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0174】

(比較例7)

混合物重量の2.0重量%の4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノールを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0175】

(比較例8)

混合物重量の2.0重量%のビスフェノールS(4,4'-スルホニルジフェノール)を添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0176】

(比較例9)

混合物重量の2.0重量%のビスフェノールAジアセテートを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0177】

(比較例10)

混合物重量の2.0重量%のビスフェノールAを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0178】

(比較例11)

混合物重量の2.0重量%の1,1-ジフェニルエチレンを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0179】

(比較例12)

混合物重量の0.2重量%のビスフェノールAジアセテートを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0180】

(比較例13)

混合物重量の0.2重量%のビスフェノールAを添加した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0181】

(比較例14)

混合物重量の0.2重量%の1,1-ジフェニルエチレンを添加した以外は、前記実施

例1と同様に行った。

【0182】

前記実施例1～4 2及び比較例1～1 4の方法で製造された電池（電池容量1 C = 7 9 0 m A h）に1 5 8 m Aの電流及び4 . 2 Vの充電電圧を定電流一定電圧条件で充電した後、1 時間放置し、その後3 9 5 m Aの電流で2 . 7 5 Vまで放電し、1 時間を放置した。この過程を3 回繰り返し行った後、3 9 5 m Aの電流で3 時間4 . 2 V充電電圧で充電した。

【0183】

次に、過充電試験として、前記実施例1～4 2と比較例1～1 4の方法で製造された電池に、常温（2 5℃）で充電状態から1 C（7 9 0 m A h）／1 2 Vを定電流／定電圧条件で2 時間半各2 0 個ずつ過充電した。電池状態を確認し、その結果を表2～表4にそれぞれ示した。

【0184】

また、高温放置試験として、充電状態の電池を8 5℃で4 日間放置し、その後の0 . 5 Cにおける放電容量を高温放置前の0 . 5 C放電容量と比較して保存回復率（％）〔（高温放置後の0 . 5 C放電容量／高温放置前の0 . 5 C放電容量）＊1 0 0〕を計算した。

【0185】

また、寿命試験として、1 C／4 . 2 Vの定電流一定電圧、0 . 1 Cのカットオフ充電、1 C／3 . 0 Vのカットオフ放電を行って3 0 0 サイクル目の容量維持率（％）〔（3 0 0 サイクル目の放電容量）／（1 サイクル目の放電容量）＊1 0 0〕を表示した。また、寿命試験は高温（4 5℃）及び常温（2 5℃）でそれぞれ実施した。

【0186】

表2～表4において、Lの前にある数字はテスト電池の数を意味し、過充電安全性評価基準は次の通りである。

【0187】

L 0 : 良好, L 1 : 漏洩, L 2 : 閃光, L 3 : 煙, L 4 : 発火, L 5 : 破裂

【0188】

すなわち、1 5 L 0, 5 L 4であれば、テストを行った2 0 個の電池のうち、1 5 個は良好であり、5 個は発火したことを意味する。

【0189】

【表2】

	第1添加剤 (低電位過充電 添加剤)	第2添加剤 (高電位過充電添加剤)	LSV 分解 初期電圧 (V)	過充電 結果	高温保存 回復率 (%)	45℃に おける3 00サイ クル目の 容量維持 率(%)	常温にお ける30 0サイク ル目の容 量維持率 (%)
実施例 1	ビスフェノール Aジアセテート	4-クロロトルエン	4.50	20L0	80	75	85
実施例 2	ビスフェノール A	4-クロロトルエン	4.43	20L0	77	74	86
実施例 3	1,1-ジフェ ニルエチレン	4-クロロトルエン	4.47	20L0	79	76	85
実施例 4	ビスフェノール Aジアセテート	4-プロモトルエン	4.56	20L0	76	74	87
実施例 5	ビスフェノール A	4-プロモトルエン	4.55	20L0	78	75	86
実施例 6	1,1-ジフェ ニルエチレン	4-プロモトルエン	4.40	20L0	77	76	88
実施例 7	ビスフェノール Aジアセテート	4-フルオロトルエン	4.60	20L0	76	77	85
実施例 8	ビスフェノール A	4-フルオロトルエン	4.40	20L0	75	74	87
実施例 9	1,1-ジフェ ニルエチレン	4-フルオロトルエン	4.46	20L0	79	75	85
実施例 10	ビスフェノール Aジアセテート	4,4'- (ヘキサフルオロイ ソプロピリデン) ジフェノール	4.32	20L0	75	76	86
実施例 11	ビスフェノール A	4,4'- (ヘキサフルオロイ ソプロピリデン) ジフェノール	4.30	20L0	73	77	89
実施例 12	1,1-ジフェ ニルエチレン	4,4'- (ヘキサフルオロイ ソプロピリデン) ジフェノール	4.35	20L0	74	75	87
実施例 13	ビスフェノール Aジアセテート	4-フェニル-1,3-ジオク サン	4.70	20L0	75	76	86
実施例 14	ビスフェノール A	4-フェニル-1,3-ジオク サン	4.50	20L0	73	78	87
実施例 15	1,1-ジフェ ニルエチレン	4-フェニル-1,3-ジオク サン	4.60	20L0	76	79	85
実施例 16	ビスフェノール Aジアセテート	4,4-シクロヘキシリデンビ スフェノール	4.35	20L0	75	75	88
実施例 17	ビスフェノール A	4,4-シクロヘキシリデンビ スフェノール	4.32	20L0	74	76	87
実施例 18	1,1-ジフェ ニルエチレン	4,4-シクロヘキシリデンビ スフェノール	4.36	20L0	76	78	86
実施例 19	ビスフェノール Aジアセテート	ビスフェノールS (4,4'- スルホニルジフェノール)	4.48	20L0	75	77	85
実施例 20	ビスフェノール A	ビスフェノールS (4,4'- スルホニルジフェノール)	4.40	20L0	73	75	86
実施例 21	1,1-ジフェ ニルエチレン	ビスフェノールS (4,4'- スルホニルジフェノール)	4.47	20L0	76	76	86

【表3】

	第1添加剤 (低電位過充電添加剤)	第2添加剤 (高電位過充電添加剤)	過充電 結果	高温保存 回復率 (%)	45℃にお ける300 サイクル目 の容量維持 率(%)	常温における 300サイク ル目の容量維 持率(%)
実施例 22	ビスフェノールAジ アセテート	4-クロロトルエン	20L0	75	74	80
実施例 23	ビスフェノールA	4-クロロトルエン	20L0	80	73	88
実施例 24	1,1-ジフェニル エチレン	4-クロロトルエン	20L0	80	75	88
実施例 25	ビスフェノールAジ アセテート	4-プロモトルエン	20L0	73	76	80
実施例 26	ビスフェノールA	4-プロモトルエン	20L0	79	77	88
実施例 27	1,1-ジフェニル エチレン	4-プロモトルエン	20L0	78	78	89
実施例 28	ビスフェノールAジ アセテート	4-フルオロトルエン	20L0	71	75	79
実施例 29	ビスフェノールA	4-フルオロトルエン	20L0	77	76	88
実施例 30	1,1-ジフェニル エチレン	4-フルオロトルエン	20L0	80	77	87
実施例 31	ビスフェノールAジ アセテート	4,4'- (ヘキサフルオロイ ソプロピリデン) ジフェノール	20L0	70	75	82
実施例 32	ビスフェノールA	4,4'- (ヘキサフルオロイ ソプロピリデン) ジフェノール	20L0	75	76	90
実施例 33	1,1-ジフェニル エチレン	4,4'- (ヘキサフルオロイ ソプロピリデン) ジフェノール	20L0	77	75	88
実施例 34	ビスフェノールAジ アセテート	4-フェニル-1,3-ジオク サン	20L0	71	76	88
実施例 35	ビスフェノールA	4-フェニル-1,3-ジオク サン	20L0	77	74	89
実施例 36	1,1-ジフェニル エチレン	4-フェニル-1,3-ジオク サン	20L0	78	73	87
実施例 37	ビスフェノールAジ アセテート	4,4'-シクロヘキシリデンビ スフェノール	20L0	72	75	83
実施例 38	ビスフェノールA	4,4'-シクロヘキシリデンビ スフェノール	20L0	78	76	88
実施例 39	1,1-ジフェニル エチレン	4,4'-シクロヘキシリデンビ スフェノール	20L0	77	77	87
実施例 40	ビスフェノールAジ アセテート	ビスフェノールS (4,4'- スルホニルジフェノール)	20L0	71	75	87
実施例 41	ビスフェノールA	ビスフェノールS (4,4'- スルホニルジフェノール)	20L0	77	76	87
実施例 42	1,1-ジフェニル エチレン	ビスフェノールS (4,4'- スルホニルジフェノール)	20L0	78	74	89

【表4】

	第1添加剤 (低電位過充電添加剤)	第2添加剤(高電位過充電添加剤)	LSV 分解 初期電圧 (V)	過充電 結果	高温保 存回復 率(%)	45℃にお ける300 サイクル目 の容量維持 率(%)	常温にお ける300 サイクル目 の容量維持 率(%)
比較例1	—	—	5.64	20L5	95	80	91
比較例2	4-クロロトルエン	—	4.73	15L0, 5L4	90	75	86
比較例3	4-プロモトルエン	—	4.73	14L0, 6L4	85	76	85
比較例4	4-フルオロトルエン	—	4.70	15L0, 5L4	87	77	88
比較例5	4, 4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフェノール	—	4.42	18L0, 2L4	80	75	85
比較例6	4-フェニル-1, 3-ジオクサン	—	4.80	10L0, 10L4	85	75	89
比較例7	4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール	—	4.41	17L0, 3L4	83	76	84
比較例8	ビスフェノールS (4, 4'-スルホニルジフェノール)	—	4.48	17L0, 3L4	84	77	85
比較例9	ビスフェノールAジアセテート	—	4.26	20L0	49	15	38
比較例10	ビスフェノールA	—	4.25	20L0	45	20	40
比較例11	1, 1-ジフェニルエチレン	—	4.26	20L0	48	10	25
比較例12	ビスフェノールAジアセテート	—	4.26	20L5	94	75	89
比較例13	ビスフェノールA	—	4.25	20L5	93	76	88
比較例14	1, 1-ジフェニルエチレン	—	4.26	20L5	92	73	88

【0192】

表4に示すように、添加剤を使用していない比較例1の電池は、過充電を行った場合、20個の電池全てで破裂が発生した。従来では、充電電圧の保護回路と電流遮断メカニズムによる複数の安全性メカニズムを設置することにより、電池の安全性を確保してきたが、比較例1のように安全性保護素子を付けなかった場合はこのような現象が起こりうる。

【0193】

また、過充電の添加剤として、ビスフェノールAジアセテート、ビスフェノールA、1, 1-ジフェニルアセテートのように酸化電位の低い添加剤を仕込んだ比較例9、10及び11では全てL0水準であって、過充電時の安全性は確保することができるが、高温放置における回復率と300サイクル目の容量維持率が50%以下と極めて低いことが分かる。この電池を高温放置後に分解して分析を行うと、正極の表面に重合生成物として見なされる皮膜が生成しており、リチウムイオンの充放電反応を阻害することにより、回復率が低下するものと推測される。

【0194】

比較例9、10及び11より相対的に電位の高い添加剤を加えた比較例2～8の場合は、添加剤が入っていない比較例1と比較しては過充電が向上するが、比較例9、10及び11がいずれもL0であることと比較してはL4以上を示すものがあって完璧ではないことが分かる。ところが、比較例9、10及び11と比較しては、高温放置時の回復率とサイクル特性は80%以上と良いことが分かる。

【0195】

反応開始電位の低い添加剤の添加量を0.2%に減らした比較例12、13及び14の

場合には、保存時の回復率とサイクル特性は向上するが、過充電時の安全性は確保することができないことが分かる。このように過充電安全性と高温保存特性とサイクル特性を単独の添加剤で確保することは容易ではないことが分かる。

【0196】

このような比較例の電池に対し、第2添加剤と第1添加剤を同時に加えた本発明の実施例1～42の場合、2種類以上の添加剤を加えた電池では、表2及び表3に示すように、保存時の回復率が70%以上と向上し、300サイクル目の容量維持率は79%以上を保つことが分かる。特に、高温保存回復率が化学式5の化合物のうちいずれか一つを高電位過充電添加剤として用い、化学式2の化合物を低電位過充電添加剤として用いた実施例3、6及び9において非常に優れることが分かる。しかも、過充電時にはやや反応した反応開始電位の低い添加剤が過充電時の分極を大きくするので、反応開始電位の高い添加剤が速い段階で反応を開始して過充電の安全性が向上し、全ての電池がL0を示したことが分かる。したがって、高温保存時の回復特性及び過充電安全性が良好である電池を実現することができる。

【0197】

これは、LSV分解開始電位をみれば、相対的に高い添加剤と相対的に低い添加剤を混合した場合、反応開始電位がそれぞれの値の間に存在することで裏付けることができる。その一例としてLSV分解開始電位をみれば、相対的に高い添加剤（化学式5）と相対的に低い添加剤（化学式2）を混合した場合、反応開始電位が、それぞれの解4.73と4.26間の値である4.47Vに存在することで裏付けることができる。図5は化学式5の添加剤と化学式2の添加剤を混合した場合のLSVデータを示す。

【0198】

また、低電位過充電添加剤のみを一定量以上使用した比較例9～11の場合、過充電安全性は良好であるが、高温寿命時に低電位過充電添加剤の副反応によって高温サイクル寿命特性が著しく劣化することが分かる。また、高電位過充電添加剤のみを使用した比較例2～8の場合には、高温サイクル寿命特性は良好であるが、過充電性能は非常に劣化することが分かる。これに対し、低電位過充電添加剤及び高電位過充電添加剤を共に使用した実施例1～42の電池は、過充電特性と高温サイクル寿命特性の双方を満足することが分かる。

【0199】

（実施例43）

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-クロロトルエンは前記混合物重量の5重量％、低電位過充電添加剤のビスフェノールAジアセテートは0.2重量％使用した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0200】

（実施例44）

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-クロロトルエンは前記混合物重量の5重量％、低電位過充電添加剤のビスフェノールAは0.2重量％使用した以外は、前記実施例2と同様に行った。

【0201】

（実施例45）

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-クロロトルエンは前記混合物重量の5重量％、低電位過充電添加剤の1,1-ジフェニルエチレンは0.2重量％使用した以外は、前記実施例3と同様に行った。

【0202】

（実施例46）

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-ブromotoluenは前記混合物重量の5重量％、低電位過充電添加剤のビスフェノールAジアセテートは0.2重量％使用した以外は、前記実施例4と同様に行った。

【0203】

(実施例47)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-ブロモトルエンは前記混合物重量の5重量％、低電位過充電添加剤のビスフェノールAは0.2重量％使用した以外は、前記実施例5と同様に行った。

【0204】

(実施例48)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-ブロモトルエンは前記混合物重量の5重量％、低電位過充電添加剤の1,1-ジフェニルエチレンは0.2重量％使用した以外は、前記実施例6と同様に行った。

【0205】

(実施例49)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-フルオロトルエンは前記混合物重量の5重量％、低電位過充電添加剤のビスフェノールAジアセテートは0.2重量％使用した以外は、前記実施例7と同様に行った。

【0206】

(実施例50)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-フルオロトルエンは前記混合物重量の5重量％、低電位過充電添加剤のビスフェノールAは0.2重量％使用した以外は、前記実施例8と同様に行った。

【0207】

(実施例51)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-フルオロトルエンは前記混合物重量の5重量％、低電位過充電添加剤の1,1-ジフェニルエチレンは0.2重量％使用した以外は、前記実施例9と同様に行った。

【0208】

(実施例52)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノールは前記混合物重量の5重量％、低電位過充電添加剤のビスフェノールAジアセテートは0.2重量％使用した以外は、前記実施例10と同様に行った。

【0209】

(実施例53)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノールは前記混合物重量の5重量％、低電位過充電添加剤のビスフェノールAは0.2重量％使用した以外は、前記実施例11と同様に行った。

【0210】

(実施例54)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノールは前記混合物重量の5重量％、低電位過充電添加剤の1,1-ジフェニルエチレンは0.2重量％使用した以外は、前記実施例12と同様に行った。

【0211】

(実施例55)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-フェニル-1,3-ジオクサンは前記混合物重量の5重量％、低電位過充電添加剤のビスフェノールAジアセテートは0.2重量％使用した以外は、前記実施例13と同様に行った。

【0212】

(実施例56)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-フェ

ニル-1, 3-ジオクサンは前記混合物重量の5重量%, 低電位過充電添加剤のビスフェノールAは0.2重量%使用した以外は, 前記実施例14と同様に行った。

【0213】

(実施例57)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し, 高電位過充電添加剤の4-フェニル-1, 3-ジオクサンは前記混合物重量の5重量%, 低電位過充電添加剤の1, 1-ジフェニルエチレンは0.2重量%使用した以外は, 前記実施例15と同様に行った。

【0214】

(実施例58)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し, 高電位過充電添加剤の4, 4-シクロヘキシリデンビスフェノールは前記混合物重量の5重量%, 低電位過充電添加剤のビスフェノールAジアセテートは0.2重量%使用した以外は, 前記実施例16と同様に行った。

【0215】

(実施例59)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し, 高電位過充電添加剤の4, 4-シクロヘキシリデンビスフェノールは前記混合物重量の5重量%, 低電位過充電添加剤のビスフェノールAは0.2重量%使用した以外は, 前記実施例17と同様に行った。

【0216】

(実施例60)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し, 高電位過充電添加剤の4, 4-シクロヘキシリデンビスフェノールは前記混合物重量の5重量%, 低電位過充電添加剤の1, 1-ジフェニルエチレンは0.2重量%使用した以外は, 前記実施例18と同様に行った。

【0217】

(実施例61)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し, 高電位過充電添加剤のビスフェノールS(4, 4'-スルホニルジフェノール)は前記混合物重量の5重量%, 低電位過充電添加剤のビスフェノールAジアセテートは0.2重量%使用した以外は, 前記実施例19と同様に行った。

【0218】

(実施例62)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し, 高電位過充電添加剤のビスフェノールS(4, 4'-スルホニルジフェノール)は前記混合物重量の5重量%, 低電位過充電添加剤のビスフェノールAは0.2重量%使用した以外は, 前記実施例20と同様に行った。

【0219】

(実施例63)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し, 高電位過充電添加剤のビスフェノールS(4, 4'-スルホニルジフェノール)は前記混合物重量の5重量%, 低電位過充電添加剤の1, 1-ジフェニルエチレンは0.2重量%使用した以外は, 前記実施例21と同様に行った。

【0220】

(実施例64)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し, 高電位過充電添加剤の4-クロロトルエンは前記混合物重量の10重量%, 低電位過充電添加剤のビスフェノールAジアセテートは0.5重量%使用した以外は, 前記実施例22と同様に行った。

【0221】

(実施例65)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し, 高電位過充電添加剤の4-クロ

ロトルエンは前記混合物重量の10重量％、低電位過充電添加剤のビスフェノールAは0.5重量％使用した以外は、前記実施例23と同様に行った。

【0222】

(実施例66)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-クロロトルエンは前記混合物重量の10重量％、低電位過充電添加剤の1,1-ジフェニルエチレンは0.5重量％使用した以外は、前記実施例24と同様に行った。

【0223】

(実施例67)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-ブromoトルエンは前記混合物重量の10重量％、低電位過充電添加剤のビスフェノールAジアセテートは0.5重量％使用した以外は、前記実施例25と同様に行った。

【0224】

(実施例68)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-ブromoトルエンは前記混合物重量の10重量％、低電位過充電添加剤のビスフェノールAは0.5重量％使用した以外は、前記実施例26と同様に行った。

【0225】

(実施例69)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-ブromoトルエンは前記混合物重量の10重量％、低電位過充電添加剤の1,1-ジフェニルエチレンは0.5重量％使用した以外は、前記実施例27と同様に行った。

【0226】

(実施例70)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-フルオロトルエンは前記混合物重量の10重量％、低電位過充電添加剤のビスフェノールAジアセテートは0.5重量％使用した以外は、前記実施例28と同様に行った。

【0227】

(実施例71)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-フルオロトルエンは前記混合物重量の10重量％、低電位過充電添加剤のビスフェノールAは0.5重量％使用した以外は、前記実施例29と同様に行った。

【0228】

(実施例72)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-フルオロトルエンは前記混合物重量の10重量％、低電位過充電添加剤の1,1-ジフェニルエチレンは0.5重量％使用した以外は、前記実施例30と同様に行った。

【0229】

(実施例73)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノールは前記混合物重量の10重量％、低電位過充電添加剤のビスフェノールAジアセテートは0.5重量％使用した以外は、前記実施例31と同様に行った。

【0230】

(実施例74)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノールは前記混合物重量の10重量％、低電位過充電添加剤のビスフェノールAは0.5重量％使用した以外は、前記実施例32と同様に行った。

【0231】

(実施例75)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノールは前記混合物重量の10重量%, 低電位過充電添加剤の1, 1-ジフェニルエチレンは0.5重量%使用した以外は、前記実施例33と同様に行った。

【0232】

(実施例76)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-フェニル-1, 3-ジオクサンは前記混合物重量の10重量%, 低電位過充電添加剤のビスフェノールAジアセテートは0.5重量%使用した以外は、前記実施例34と同様に行った。

【0233】

(実施例77)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-フェニル-1, 3-ジオクサンは前記混合物重量の10重量%, 低電位過充電添加剤のビスフェノールAは0.5重量%使用した以外は、前記実施例35と同様に行った。

【0234】

(実施例78)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4-フェニル-1, 3-ジオクサンは前記混合物重量の10重量%, 低電位過充電添加剤の1, 1-ジフェニルエチレンは0.5重量%使用した以外は、前記実施例36と同様に行った。

【0235】

(実施例79)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノールは前記混合物重量の10重量%, 低電位過充電添加剤のビスフェノールAジアセテートは0.5重量%使用した以外は、前記実施例37と同様に行った。

【0236】

(実施例80)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノールは前記混合物重量の10重量%, 低電位過充電添加剤のビスフェノールAは0.5重量%使用した以外は、前記実施例38と同様に行った。

【0237】

(実施例81)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤の4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノールは前記混合物重量の10重量%, 低電位過充電添加剤の1, 1-ジフェニルエチレンは0.5重量%使用した以外は、前記実施例39と同様に行った。

【0238】

(実施例82)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤のビスフェノールS(4, 4'-スルホニルジフェノール)は前記混合物重量の10重量%, 低電位過充電添加剤のビスフェノールAジアセテートは0.5重量%使用した以外は、前記実施例40と同様に行った。

【0239】

(実施例83)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤のビスフェノールS(4, 4'-スルホニルジフェノール)は前記混合物重量の10重量%, 低電位過充電添加剤のビスフェノールAは0.5重量%使用した以外は、前記実施例41と同様に行った。

【0240】

(実施例84)

負極バインダとしてポリビニールピロリドンを使用し、高電位過充電添加剤のビスフェノールS (4, 4'-スルホニルジフェノール) は前記混合物重量の10重量%, 低電位過充電添加剤の1, 1-ジフェニルエチレンは0.5重量%使用した以外は、前記実施例42と同様に行った。

【0241】

前記実施例43~84の方法で製造された電池(電池容量1C=790mAh)に158mAの電流及び4.2V充電電圧を定電流一定電圧条件で充電した後、1時間放置し、その後395mAの電流で2.75Vまで放電し、1時間を放置した。この過程を3回繰り返した後、395mAの電流で3時間4.2V充電電圧で充電した。

【0242】

次に、過充電試験として、前記実施例43~84の方法で製造された電池に常温(25℃)で充電状態から1C(790mAh)/12Vを定電流/定電圧条件で2時間半各20個ずつ過充電した。電池状態を確認し、その結果を表5~表6にそれぞれ示した。

【0243】

また、高温放置試験として、充電状態の電池を85℃で4日間放置し、その後の0.5Cにおける放電容量を高温放置前の0.5C放電容量と比較して保存回復率(%)[(高温放置後の0.5C放電容量/高温放置前の0.5C放電容量)*100]を計算した。

【0244】

また、寿命試験として、1C/4.2Vの定電流一定電圧、0.1Cのカットオフ充電、1C/3.0Vのカットオフ放電を行い、300サイクル目の容量維持率(%)[(300サイクル目の放電容量)/(1サイクル目の放電容量)*100]を表示した。

【0245】

表5~表6において、Lの前にある数字はテスト電池の数を意味し、過充電安全性評価基準は表2で定義したものと同一である。

【0246】

【表5】

	第1添加剤 (低電位過充電添加剤)	第2添加剤 (高電位過充電添加剤)	LSV 分解 初期電圧 (V)	過充電 結果	高温保存 回復率 (%)	300 サイクル 目の容量 維持率 (%)
実施例 43	ビスフェノールAジアセ テート	4-クロロトルエン	4.50	20L0	83	87
実施例 44	ビスフェノールA	4-クロロトルエン	4.43	20L0	75	83
実施例 45	1,1-ジフェニルエチ レン	4-クロロトルエン	4.47	20L0	78	83
実施例 46	ビスフェノールAジアセ テート	4-プロモトルエン	4.56	20L0	78	86
実施例 47	ビスフェノールA	4-プロモトルエン	4.55	20L0	79	84
実施例 48	1,1-ジフェニルエチ レン	4-プロモトルエン	4.40	20L0	76	85
実施例 49	ビスフェノールAジアセ テート	4-フルオロトルエン	4.60	20L0	77	83
実施例 50	ビスフェノールA	4-フルオロトルエン	4.40	20L0	76	86
実施例 51	1,1-ジフェニルエチ レン	4-フルオロトルエン	4.46	20L0	77	86
実施例 52	ビスフェノールAジアセ テート	4,4'- (ヘキサフルオロイソ プロピリデン) ジフェノール	4.32	20L0	76	83
実施例 53	ビスフェノールA	4,4'- (ヘキサフルオロイソ プロピリデン) ジフェノール	4.30	20L0	73	82
実施例 54	1,1-ジフェニルエチ レン	4,4'- (ヘキサフルオロイソ プロピリデン) ジフェノール	4.35	20L0	75	84
実施例 55	ビスフェノールAジアセ テート	4-フェニル-1,3-ジオクサ ン	4.70	20L0	75	87
実施例 56	ビスフェノールA	4-フェニル-1,3-ジオクサ ン	4.50	20L0	74	87
実施例 57	1,1-ジフェニルエチ レン	4-フェニル-1,3-ジオクサ ン	4.60	20L0	78	86
実施例 58	ビスフェノールAジアセ テート	4,4'-シクロヘキシリデンビス フェノール	4.35	20L0	76	82
実施例 59	ビスフェノールA	4,4'-シクロヘキシリデンビス フェノール	4.32	20L0	74	81
実施例 60	1,1-ジフェニルエチ レン	4,4'-シクロヘキシリデンビス フェノール	4.36	20L0	78	82
実施例 61	ビスフェノールAジアセ テート	ビスフェノールS (4,4'-ス ルホニルジフェノール)	4.48	20L0	75	85
実施例 62	ビスフェノールA	ビスフェノールS (4,4'-ス ルホニルジフェノール)	4.40	20L0	78	85
実施例 63	1,1-ジフェニルエチ レン	ビスフェノールS (4,4'-ス ルホニルジフェノール)	4.47	20L0	77	86

【表6】

	第1添加剤 (低電位過充電添加剤)	第2添加剤 (高電位過充電添加剤)	過充電 結果	高温保存 回復率 (%)	300サイ クル目 の容量維 持率(%)
実施例64	ビスフェノールAジアセテート	4-クロロトルエン	20L0	76	83
実施例65	ビスフェノールA	4-クロロトルエン	20L0	79	87
実施例66	1,1-ジフェニルエチレン	4-クロロトルエン	20L0	80	88
実施例67	ビスフェノールAジアセテート	4-プロモトルエン	20L0	76	81
実施例68	ビスフェノールA	4-プロモトルエン	20L0	79	87
実施例69	1,1-ジフェニルエチレン	4-プロモトルエン	20L0	76	87
実施例70	ビスフェノールAジアセテート	4-フルオロトルエン	20L0	71	79
実施例71	ビスフェノールA	4-フルオロトルエン	20L0	77	89
実施例72	1,1-ジフェニルエチレン	4-フルオロトルエン	20L0	82	87
実施例73	ビスフェノールAジアセテート	4,4'- (ヘキサフルオロイソ プロピリデン) ジフェノール	20L0	70	85
実施例74	ビスフェノールA	4,4'- (ヘキサフルオロイソ プロピリデン) ジフェノール	20L0	75	90
実施例75	1,1-ジフェニルエチレン	4,4'- (ヘキサフルオロイソ プロピリデン) ジフェノール	20L0	78	88
実施例76	ビスフェノールAジアセテート	4-フェニル-1,3-ジオクサ ン	20L0	71	87
実施例77	ビスフェノールA	4-フェニル-1,3-ジオクサ ン	20L0	77	85
実施例78	1,1-ジフェニルエチレン	4-フェニル-1,3-ジオクサ ン	20L0	78	85
実施例79	ビスフェノールAジアセテート	4,4'-シクロヘキシリデンビス フェノール	20L0	72	83
実施例80	ビスフェノールA	4,4'-シクロヘキシリデンビス フェノール	20L0	75	88
実施例81	1,1-ジフェニルエチレン	4,4'-シクロヘキシリデンビス フェノール	20L0	77	88
実施例82	ビスフェノールAジアセテート	ビスフェノールS (4,4'-ス ルホニルジフェノール)	20L0	71	86
実施例83	ビスフェノールA	ビスフェノールS (4,4'-ス ルホニルジフェノール)	20L0	76	87
実施例84	1,1-ジフェニルエチレン	ビスフェノールS (4,4'-ス ルホニルジフェノール)	20L0	78	88

【0248】

(比較例15)

高電位過充電添加剤の4-クロロトルエン1.0重量%及び4-プロモトルエン1.0重量%を使用し、低電位過充電添加剤は使用していない以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0249】

(比較例16)

高電位過充電添加剤の4-フルオロトルエン1.0重量%及び4,4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフェノール1.0重量%を使用し、低電位過充電添加剤は使用していない以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0250】

(比較例17)

高電位過充電添加剤の4-フェニル-1,3-ジオクサン1.0重量%及び4,4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフェノール1.0重量%を使用し、低電位過充電添加剤は使用していない以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0251】

(比較例18)

低電位過充電添加剤のビスフェノールAジアセテート1.0重量%及びビスフェノールA1.0重量%を使用し、高電位過充電添加剤は使用していない以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0252】

(比較例19)

低電位過充電添加剤の1,1-ジフェニルエチレン1.0重量%及びビスフェノールA1.0重量%を使用し、高電位過充電添加剤は使用していない以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0253】

(比較例20)

高電位過充電添加剤の4-クロロトルエン25重量%を使用し、低電位過充電添加剤は使用していない以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0254】

(比較例21)

低電位過充電添加剤の1,1-ジフェニルエチレン25重量%を使用し、高電位過充電添加剤は使用していない以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0255】

(比較例22)

高電位過充電添加剤の4-クロロトルエン20重量%及び低電位過充電添加剤の1,1-ジフェニルエチレン5重量%を使用した以外は、前記実施例1と同様に行った。

【0256】

前記比較例15～22の方法で製造された電池(電池容量1C=790mAh)に158mAの電流及び4.2V充電電圧を定電流一定電圧条件で充電した後、1時間放置し、その後395mAの電流で2.75Vまで放電し、1時間を放置した。この過程を3回繰り返し行った後、395mAの電流で3時間4.2V充電電圧で充電した。

次に、過充電試験として、前記実施例15～22の方法で製造された電池に常温(25℃)で充電状態から1C(790mAh)/12Vを定電流/定電圧条件で2時間半各20個ずつ過充電した。電池の状態を確認し、その結果を表7に示した。

【0257】

また、高温放置試験として、充電状態の電池を85℃で4日間放置し、その後の0.5Cにおける放電容量を高温放置前の0.5C放電容量と比較して保存回復率(%) $[(300\text{サイクル目の放電容量}) / (1\text{サイクル目の放電容量}) * 100]$ を計算した。

【0258】

また、寿命試験として、1C/4.2Vの定電流一定電圧、0.1Cのカットオフ充電、1C/3.0Vのカットオフ放電を行って300サイクル目の容量維持率(%) $[(300\text{サイクル目の放電容量}) / (1\text{サイクル目の放電容量}) * 100]$ を表示した。また、寿命試験は高温(45℃)及び常温(25℃)でそれぞれ行った。

表7において、Lの前にある数字はテスト電池の数を意味し、過充電安全性評価基準は表2で定義したものと同じである。

【0259】

【表7】

	第1添加剤	第2添加剤	L S V 分解初 期電圧 (V)	過充電 結果	高温保 存回復 率(%)	45℃に おける3 00サイ クル目の 容量維持 率(%)	常温にお ける30 0サイク ル目の容 量維持率 (%)
比較例 15	4-クロロトルエン	4-プロモトルエン	4.73	12L0, 8L5	95	76	91
比較例 16	4-フルオロトルエン	4,4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン)	4.72	15L0, 5L4	90	77	86
比較例 17	4-フェニル-1,3-ジオクサン	4,4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン)	4.74	14L0, 6L4	85	78	85
比較例 18	ビスフェノールAジアセテート	ビスフェノールA	4.25	20L0	42	32	43
比較例 19	1,1-ジフェニルエチレン	ビスフェノールA	4.22	20L0	42	25	34
比較例 20	4-クロロトルエン	—	4.73	19L0, 1L4	53	43	49
比較例 21	—	1,1-ジフェニルエチレン	4.26	20L0	2	0	0
比較例 22	4-クロロトルエン	1,1-ジフェニルエチレン	4.47	20L0	15	0	0

【0260】

表7に示すように、高電位添加剤のみを混合して使用した比較例16～17の場合には、過充電特性が劣化し、低電位過充電添加剤のみを混合して使用した比較例18～19の場合には、サイクル寿命特性及び保存特性が劣化することが分かる。

【0261】

また、高電位過充電添加剤、低電位過充電添加剤、又は高電位過充電添加剤と低電位過充電添加剤との混合物25重量%を使用した比較例19～21の場合、保存特性及びサイクル寿命が劣化することが分かる。

【0262】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明に係る例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【産業上の利用可能性】

【0263】

本発明は、リチウム二次電池用電解液及びこれを含むリチウム二次電池に適用可能であり、特に酸化電位の高い添加剤と酸化電位の低い添加剤を同時に含むリチウム二次電池用電解液及びこれを含むリチウム二次電池に適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0264】

【図1】本発明のリチウム二次電池の構造を概略的に示す斜視図である。

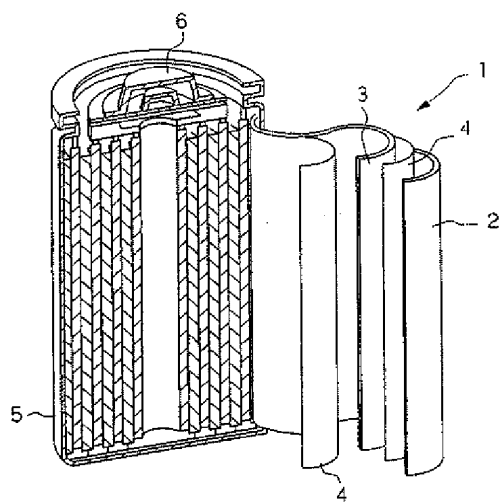
【図2】本発明の実験例1～3及び比較実験例1のL S V分解開始電圧を測定した結果を示すグラフである。

【図3】本発明の実験例4～7及び比較実験例1のL S V分解開始電圧を測定した結果を示すグラフである。

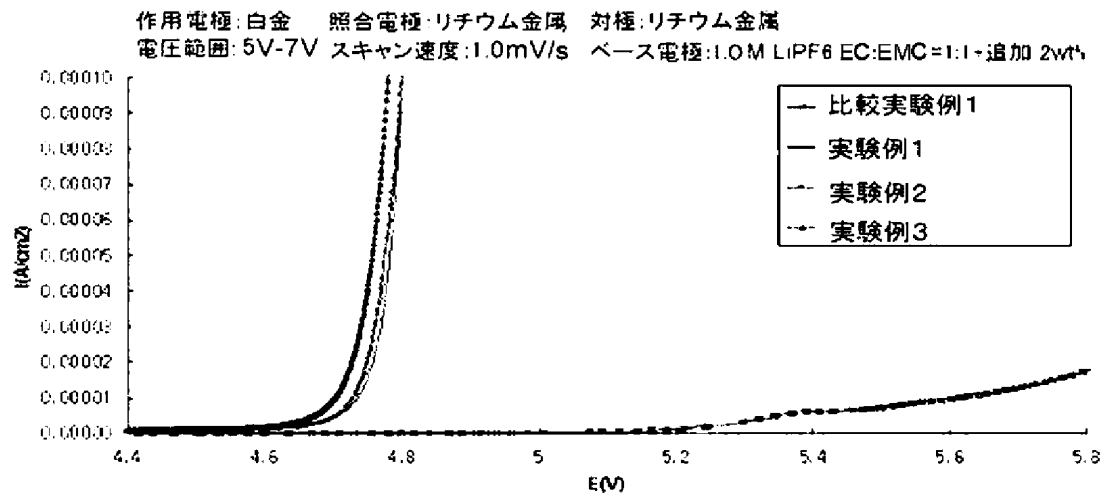
【図4】本発明の実験例8～10と比較実験例1のLSV分解開始電圧を測定した結果を示すグラフである。

【図5】化学式5の添加剤と化学式2の添加剤を混合した場合のLSVデータを示すグラフである。

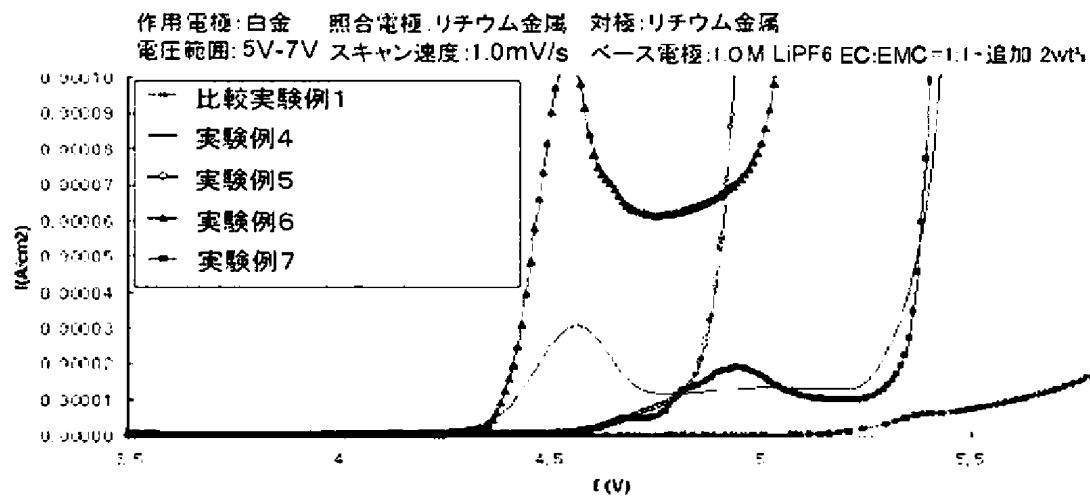
【図1】



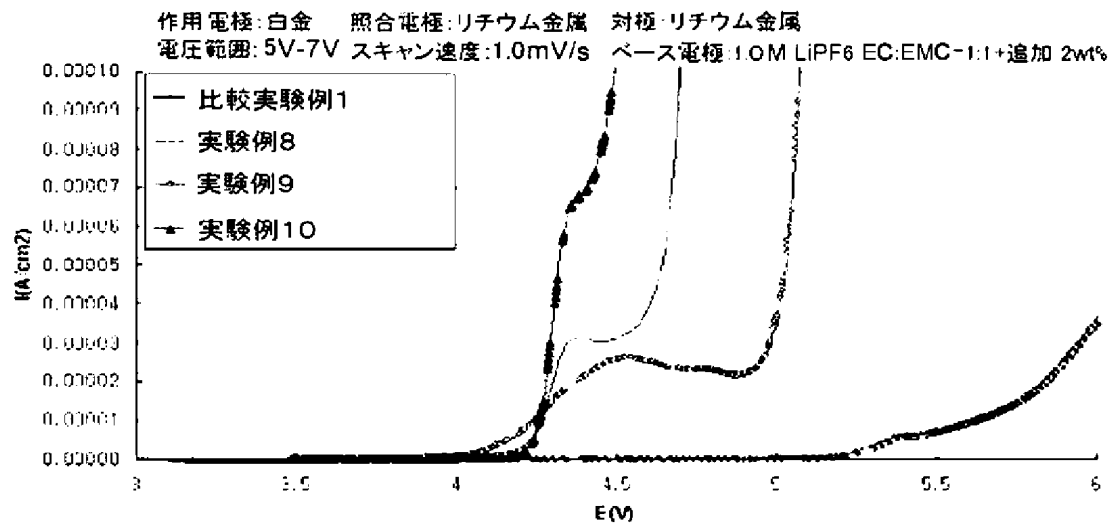
【図2】



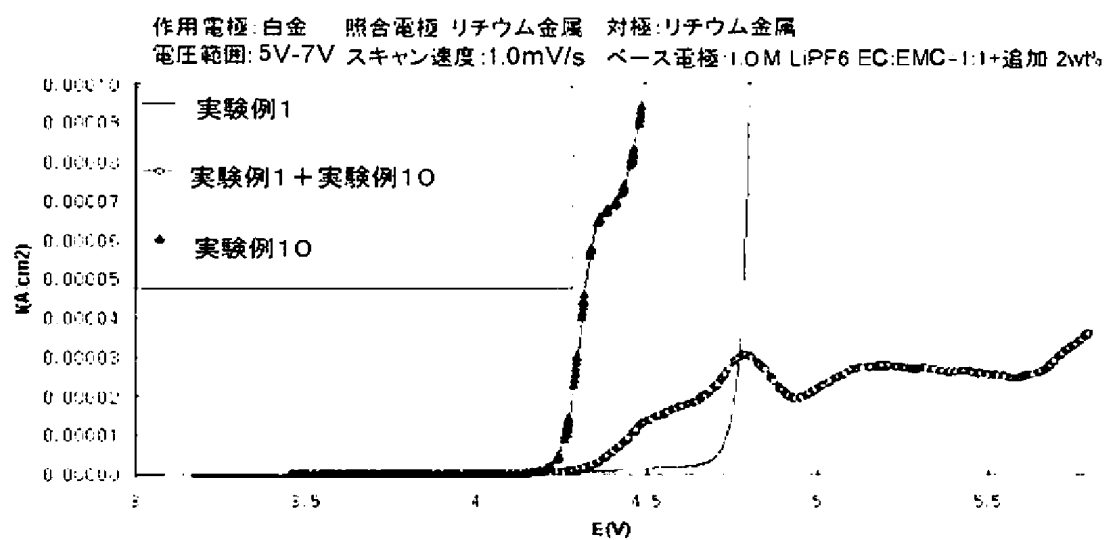
【図3】



【図4】



【図5】



F ターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AJ12 AK03 AL02 AL06 AL07 AL12 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 DJ08 DJ17 EJ12 EJ14 HJ00 HJ01 HJ02
HJ05 HJ07 HJ08 HJ13 HJ18
5H050 AA07 AA10 AA15 BA17 CA07 CA08 CB07 CB08 CB12 DA02
DA03 DA11 EA23 EA28 FA17 FA19 HA00 HA01 HA02 HA05
HA07 HA08 HA13 HA18